



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105439347 B

(45)授权公告日 2018.09.14

(21)申请号 201510839036.3

(22)申请日 2015.11.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105439347 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(73)专利权人 成都美富特环保产业集团有限公司

地址 610000 四川省成都市金堂县淮口镇  
金堂工业园环保大道

(72)发明人 宋岱峰

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C02F 1/52(2006.01)

C02F 1/44(2006.01)

C02F 103/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 104129882 A,2014.11.05,

CN 205170592 U,2016.04.20,

CN 101734821 A,2010.06.16,

审查员 张佳

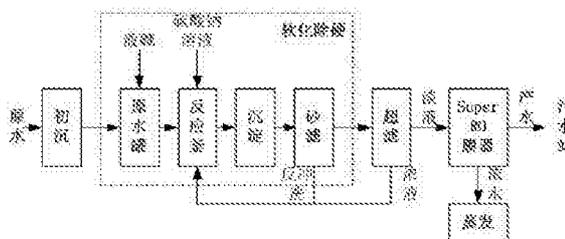
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺和系统

(57)摘要

本发明公开了一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺和系统,包括依次连接的初沉罐、原水罐、反应釜、沉淀罐、砂滤罐、超滤过滤系统和SuperRO膜器,以及与SuperRO膜器连接的蒸发器,其中,二氯吡啶酸母液原水进入初沉罐,原水罐和反应釜上均设有加药器,且原水罐和反应釜通过提升泵连通;沉淀罐底部设有排泥阀,所述砂滤罐设有反冲洗管,且其反冲洗出水端与反应釜连通,超滤过滤系统与反应釜连通。本发明针对二氯吡啶酸物料的特点进行设计改进,先软化除硬再经超滤和特种反渗透膜过滤,最后将获得的少量浓水进行蒸发结晶,降低蒸发成本,也避免了整个过程中热氧作用对物料的影响,保证母液回收质量,并能明显降低能耗,从而大大降低运行成本。



CN 105439347 B

1. 一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,包括依次连接的初沉罐、原水罐、反应釜、沉淀罐、砂滤罐、超滤过滤系统和SuperRO膜器,以及与SuperRO膜器连接的蒸发器,其中,原水罐和反应釜上均设有加药器,且原水罐和反应釜通过提升泵连通;沉淀罐底部设有排泥阀,所述砂滤罐设有反冲洗管,且其反冲洗出水端与反应釜连通,超滤过滤系统与反应釜连通;所述超滤过滤系统包括与砂滤罐连接的超滤原水箱,设置于超滤原水箱上的第二加药器,以及通过输送泵与超滤原水箱连通的超滤膜器,其中,超滤膜器分别与反应釜和SuperRO膜器均连通;

所述工艺包括如下步骤:

- (1) 将二氯吡啶酸母液原水通过初沉后在原水罐进行集中收集,进行水质水量的均匀;
- (2) 在原水罐中加入液碱将原水pH调节到8~9;
- (3) 通过提升泵将调节pH后的原水泵入反应釜,向反应釜中投加碳酸钠溶液,在慢速搅拌下形成絮凝状矾花并自流进入沉淀罐;
- (4) 在沉淀罐中进行污泥沉淀,然后液体进入砂滤罐进行初步过滤;
- (5) 初步过滤后的液体进入超滤原水箱,并加酸调节pH到6.5~7,然后泵入超滤膜器进行过滤;所述超滤膜器的超滤膜孔径为0.002~0.1微米,对COD的截留率为20%~60%,出水SDI<3,出水浊度<0.1NTU;
- (6) 超滤膜器过滤后的淡液进入SuperRO膜器,浓液回流至反应釜;
- (7) SuperRO膜器过滤后的产水进入污水站,浓水进入蒸发器进行蒸发结晶。

2. 根据权利要求1所述的一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,所述步骤(3)中,搅拌速度为15~25round/min。

3. 根据权利要求1所述的一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,所述步骤(4)中,定期对砂滤罐进行反冲洗清洁,并将反冲洗的污水回流至反应釜。

4. 根据权利要求1所述的一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,所述SuperRO膜器采用同端进出水分离过滤膜柱。

5. 根据权利要求1所述的一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,所述反应釜内设有搅拌机。

6. 根据权利要求1所述的一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,所述沉淀罐底部设有呈倒锥形的泥斗,该泥斗底部为该锥形的尖端,并与排泥阀连通。

7. 根据权利要求1所述的一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,其特征在于,所述SuperRO膜器包括端部通过法兰密封连接的压力容器,设置于压力容器上的进液口和第一出液口,设置于压力容器内并相互交替叠放的数个导流盘和过滤膜片,从中部贯穿所有导流盘和过滤膜片并穿出压力容器两端法兰设置的中心拉杆,其中,中心拉杆呈筒状,且其壁上带有与导流盘连通的通孔,其端部构成第二出液口。

## 一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺和系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及除草农药制备母液处理领域,具体地讲,涉及的是一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺和系统。

### 背景技术

[0002] 二氯吡啶甲酸(3,6-DCP)(毕克草)是一种新型含氮除草剂,于上世纪90年代研究开发,具有独特结构、毒性低、活性高、选择性好、对环境友好,是目前国际上致力开发的十大绿色新农药中的杂环类(吡啶类)农药品种之一。

[0003] 目前国内生产二氯吡啶酸的主要工艺有两种:一种是化学脱氯法,在碱性的水溶液中用过量的水合肼还原四氯吡啶甲酸,生成二氯吡啶甲酸,该工艺生产成本低,但产品收率低,其最高收率为79%,产品纯度也仅为90%,由于工艺中大量使用剧毒物水合肼,废水排放量大,如处理不当将对环境造成严重污染,目前国内外大部分厂家仍采用该方法生产。

[0004] 另一种是电化学还原法,在碱性水溶液中通过对电流和电压的调节将四氯吡啶甲酸电解还原为二氯吡啶甲酸,该工艺稳定可靠,生产控制只需对槽点源进行控制即可,产品收率和质量明显比化学脱氯法高,最高收率可达87%,产品纯度可达97%以上,产生的母液中不含水合肼,成分相对简单,循环利用较为方便,对安全生产、保护环境均非常有利,该方法是目前生产二吡啶甲酸最有效且最为先进的方法,但此法存在的唯一缺点是水溶液中的产品二氯吡啶酸含量较低,只有4%~6%,产品分离回收工作量大,需要采用有效的分离回收办法。

[0005] 对于电化学还原生产二氯吡啶酸的方法工艺,在得到二氯吡啶酸浓液后,通常利用二氯吡啶酸溶解度低的特点,采用酸析工艺,得到大部分的二氯吡啶甲酸固体,但剩余的母液中仍含有部分二氯吡啶酸,另由于生产工艺的特点,母液中还含有大量的盐分(主要是NaCl)。该母液的COD较高,由于分子中还有吡啶结构,可生化性差,目前通常是采用多效蒸发的工艺对母液进行处理,从而达到减量排放目的,但是蒸发能耗较高,投资和运行费用高,每吨母液的处理成本为150元,对企业来说成本较高。

[0006] 膜技术由于其较高的分离精度,逐渐被用于物质的分离、提纯和浓缩,无需加热,无化学变化,避免和减轻了热氧作用对物料的影响。目前现有的二氯吡啶酸母液膜技术浓缩工艺如图1所示,其采用了“超滤+电渗析+两级浓缩”工艺进行处理,浓液进入现有的蒸发系统,淡液回用至生产工艺中。如此虽然能实现二氯吡啶酸母液的浓缩分离,但其采用工艺中使用电渗析和卷式反渗透膜,仍然存在缺陷。传统卷式反渗透膜因其膜片及卷式结构设计的局限性,对进水水质要求较高,不适用于污水处理,抗污染性差、污水回收率低、清洗频率高、使用寿命短,即使前面采用超滤和电渗析进行了预处理,但反渗透膜进水中的料液浓度仍然较高,长期运行,将导致反渗透膜的污堵,膜通量下降,回收率降低。此外,虽然该工艺的运行成本为75元/吨(膜更换时间按2年计),较全蒸发工艺150元/吨,相对成本有所降低,但对于企业来说高投入低产出,仍并非最有效的办法。而电渗析设备安装较为复杂,脱盐效果不太彻底,一般为75%,水回收率低,一般为50%,耗电量和耗水量都很高,而且对于进

水的浊度要求也很严格,运行过程中阴极和膜上容易结垢,从而影响出水水质,并缩短仪器的使用。

[0007] 综上所述,企业亟需一种经济高效的母液处理技术。

### 发明内容

[0008] 为克服现有技术存在的问题,本发明提供一种处理效果好、成本低、节能高效的用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,包括如下步骤:

[0011] (1)将二氯吡啶酸母液原水通过初沉后在原水罐进行集中收集,进行水质水量的均匀;

[0012] (2)在原水罐中加入液碱将原水pH调节到8~9;

[0013] (3)通过提升泵将调节pH后的原水泵入反应釜,向反应釜中投加碳酸钠溶液,在慢速搅拌下形成絮凝状矾花并自流进入沉淀罐;

[0014] (4)在沉淀罐中进行污泥沉淀,然后液体进入砂滤罐进行初步过滤;

[0015] (5)初步过滤后的液体进入超滤原水箱,并加酸调节pH到6.5~7,然后泵入超滤膜器进行过滤;

[0016] (6)超滤膜器过滤后的淡液进入SuperRO膜器,浓液回流至反应釜;

[0017] (7)SuperRO膜器过滤后的产水进入污水站,浓水进入蒸发器进行蒸发结晶。

[0018] 为保证碳酸钠在反应釜内充分反应,所述步骤(3)中,搅拌速度为15~25round/min。

[0019] 进一步地,为提高过滤性能和资源充分回用,所述步骤(4)中,定期对砂滤罐进行反冲洗清洁,并将反冲洗的污水回流至反应釜。

[0020] 具体地,所述超滤膜器的超滤膜孔径为0.002~0.1微米,对COD的截留率为20%~60%,出水SDI<3,出水浊度<0.1NTU。SDI(Silting Density Index,污染指数),NTU是散射浊度单位,SuperRO是特种反渗透膜。

[0021] 作为优选,所述SuperRO膜器采用同端进出水分离过滤膜柱。

[0022] 基于上述工艺,本发明还公开一种用于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理系统,包括依次连接的初沉罐、原水罐、反应釜、沉淀罐、砂滤罐、超滤过滤系统和SuperRO膜器,以及与SuperRO膜器连接的蒸发器,其中,二氯吡啶酸母液原水进入初沉罐,原水罐和反应釜上均设有加药器,且原水罐和反应釜通过提升泵连通;沉淀罐底部设有排泥阀,所述砂滤罐设有反冲洗管,且其反冲洗出水端与反应釜连通,超滤过滤系统与反应釜连通。

[0023] 进一步地,所述反应釜内设有搅拌机。

[0024] 为了便于污泥沉淀,所述沉淀罐底部设有呈倒锥形的泥斗,该泥斗底部为该锥形的尖端,并与排泥阀连通。

[0025] 具体地,所述超滤过滤系统包括与砂滤罐连接的超滤原水箱,设置于超滤原水箱上的第二加药器,以及通过输送泵与超滤原水箱连通的超滤膜器,其中,超滤膜器分别与反应釜和SuperRO膜器均连通。

[0026] 更进一步地,所述SuperRO膜器包括端部通过法兰密封连接的压力容器,设置于压

力容器上的进液口和第一出液口,设置于压力容器内并相互交替叠放的数个导流盘和过滤膜片,从中部贯穿所有导流盘和过滤膜片并穿出压力容器两端法兰设置的中心拉杆,其中,中心拉杆呈筒状,且其壁上带有与导流盘连通的通孔,其端部构成第二出液口。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0028] (1)本发明针对二氯吡啶酸物料的特点进行设计改进,先软化除硬再经超滤和特种反渗透膜过滤,最后将获得的少量浓水进行蒸发结晶,降低蒸发成本,也避免了整个过程中热氧作用对物料的影响,保证母液回收质量,并能明显降低能耗,从而大大降低运行成本,并且本发明构思新颖,结构简单,成本低廉,方便实用,安全高效,具有广泛的应用前景,适合推广应用。

[0029] (2)本发明避免了电渗析技术的高能消耗和可能带来的热氧作用,通过完全物理化的过滤方式实现杂物的取出和二氯吡啶酸物料的回收,有效地降低了系统能耗,从而降低成本。

[0030] (3)本发明还在特种反渗透膜处理前设置超滤处理,有效地保障了反渗透的进水水质,提高反渗透膜器的处理效率,延长了其使用寿命。

## 附图说明

[0031] 图1为现有技术的工艺流程图。

[0032] 图2为本发明的工艺流程图。

[0033] 图3为本发明的结构框图。

[0034] 图4为本发明中SuperRO膜器的结构示意图。

## 具体实施方式

[0035] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明,本发明的实施方式包括但不限于下列实施例。

## 实施例

[0036] 如图1至图4所示,该于二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理系统,包括依次连接的初沉罐、原水罐、反应釜、沉淀罐、砂滤罐、超滤过滤系统和SuperRO膜器,以及与SuperRO膜器连接的蒸发器,其中,二氯吡啶酸母液原水进入初沉罐,原水罐和反应釜上均设有加药器,且原水罐和反应釜通过提升泵连通;沉淀罐底部设有排泥阀,所述砂滤罐设有反冲洗管,且其反冲洗出水端与反应釜连通,超滤过滤系统与反应釜连通。进一步地,所述反应釜内设有搅拌机。

[0037] 为了便于污泥沉淀,所述沉淀罐底部设有呈倒锥形的泥斗,该泥斗底部为该锥形的尖端,并与排泥阀连通。

[0038] 具体地,所述超滤过滤系统包括与砂滤罐连接的超滤原水箱,设置于超滤原水箱上的第二加药器,以及通过输送泵与超滤原水箱连通的超滤膜器,其中,超滤膜器分别与反应釜和SuperRO膜器均连通。

[0039] 更进一步地,所述SuperRO膜器包括端部通过法兰11密封连接的压力容器10,设置于压力容器上的进液口12和第一出液口13,设置于压力容器内并相互交替叠放的数个导流

盘14和过滤膜片15,从中部贯穿所有导流盘和过滤膜片并穿出压力容器两端法兰设置的中心拉杆16,其中,中心拉杆呈筒状,且其壁上带有与导流盘连通的通孔,其端部构成第二出液口17。

[0040] 利用上述系统进行二氯吡啶酸物料分离浓缩的母液处理工艺,步骤如下:

[0041] (1)将二氯吡啶酸母液原水通过初沉后在原水罐进行集中收集,进行水质水量的均匀;

[0042] (2)在原水罐中加入液碱将原水pH调节到8~9;

[0043] (3)通过提升泵将调节pH后的原水泵入反应釜,向反应釜中投加碳酸钠溶液,在慢速搅拌下形成絮凝状矾花并自流进入沉淀罐;

[0044] (4)在沉淀罐中进行污泥沉淀,然后液体进入砂滤罐进行初步过滤;

[0045] (5)初步过滤后的液体进入超滤原水箱,并加酸调节pH至6.5~7,然后泵入超滤膜器进行过滤;

[0046] (6)超滤膜器过滤后的淡液进入SuperRO膜器,浓液回流至反应釜;

[0047] (7)SuperRO膜器过滤后的产水进入污水站,浓水进入蒸发器进行蒸发结晶。

[0048] 为保证碳酸钠在反应釜内充分反应,所述步骤(3)中,搅拌速度为15~25round/min。

[0049] 进一步地,为提高过滤性能和资源充分回用,所述步骤(4)中,定期对砂滤罐进行反冲洗清洁,并将反冲洗的污水回流至反应釜。

[0050] 具体地,所述超滤膜器的超滤膜孔径为0.002-0.1微米,对COD的截留率为20%~60%,出水SDI<3,出水浊度<0.1NTU。SDI(Silting Density Index,污染指数),NTU是散射浊度单位,SuperRO是特种反渗透膜。

[0051] 在某二氯吡啶酸生产企业进行试验并取得的数据如下表1和表2所示:

样品名称	pH	毕克草含量	COD	氨氮	总硬度	氯离子
		%	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
原水	10.21	1.04	8221.0	7.62	480	6866

[0052] 表1 原水水质分析数据

[0053] 通过上述步骤(1)~(4)的处理,原水硬度可由480mg/L降低到110mg/L以下;由于原水COD和盐分都非常高,现有技术采用的普通卷式反渗透膜对COD耐受有限,当COD大于100mg/L时膜就很容易污染,而企业物料原水COD高达8000mg/L以上,并且其最高操作压力有限,仅为50bar,而本发明采用的特种反渗透膜的最高操作压力可达160bar,并提高了浓缩倍数,减少了浓液量,可使最终产水COD降至250mg/L以下。

工艺	电耗 (元/吨/ 天)	药剂费 (元/吨/ 天)	膜及耗 材更换 费用 (元/吨/ 天)	蒸发器 能耗费 用 (元/吨/ 天)	总运行费 用 (元/吨/天)
[0055] 现有技术 (超滤+电渗析 +两级浓缩+蒸 发)	36.58	0.82	37.5	15	74.91
本发明	9.43	2.44	2.37	15	29.24

[0056] 表2 现有技术工艺与本发明工艺的经济性对比

[0057] 通过上述对比可知,本发明工艺的运行费用大大低于现有技术工艺的运行费用。

[0058] 上述实施例仅为本发明的优选实施例,并非对本发明保护范围的限制,但凡采用本发明的设计原理,以及在此基础上进行非创造性劳动而作出的变化,均应属于本发明的保护范围之内。

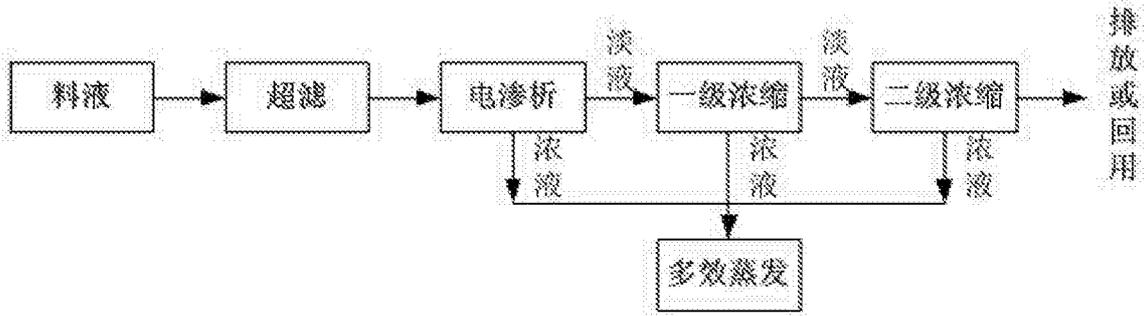


图1

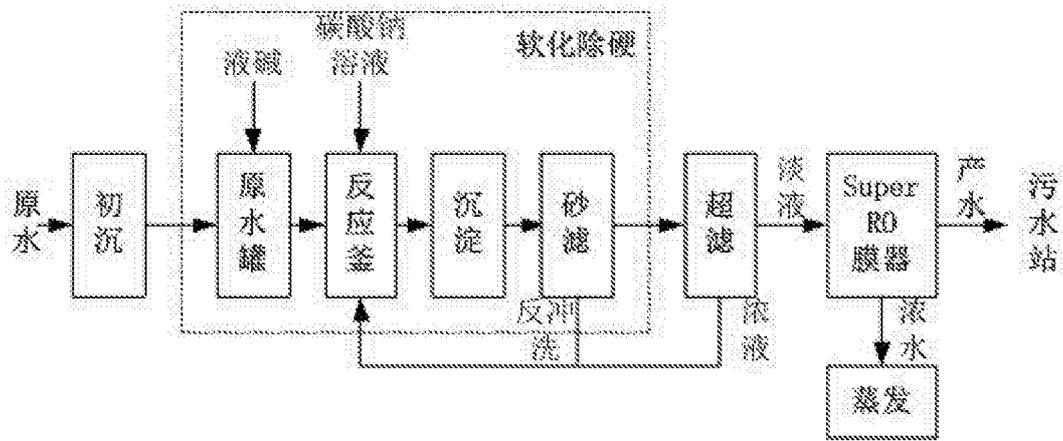


图2

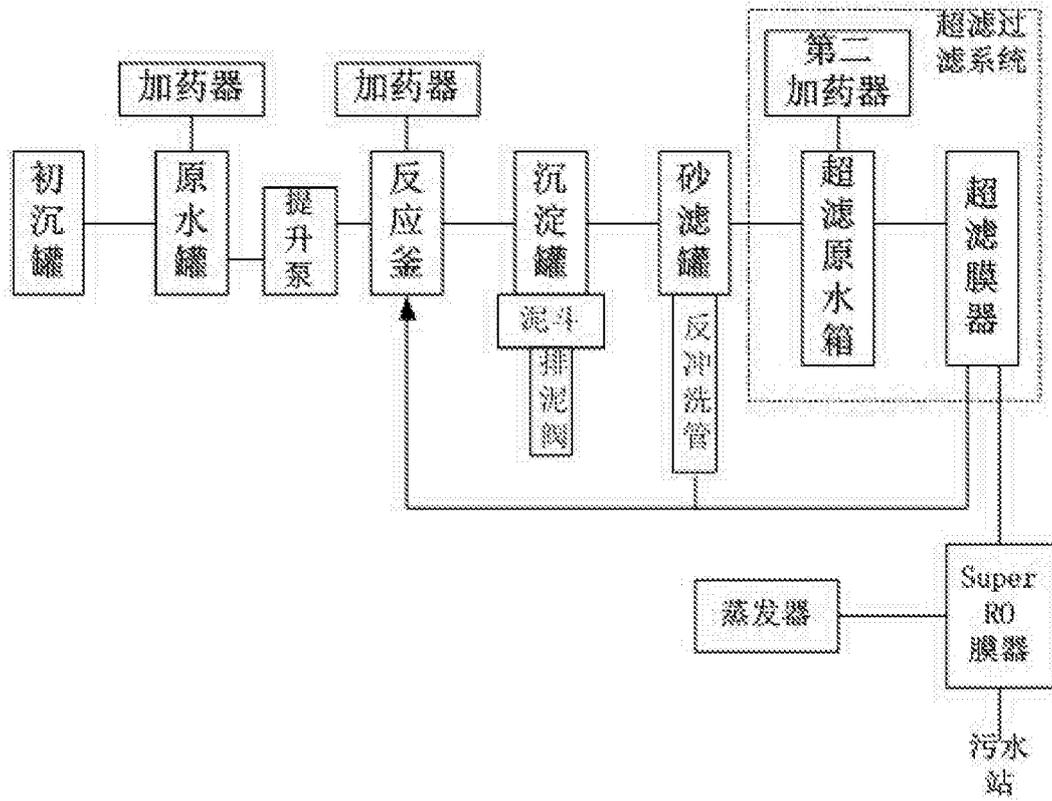


图3

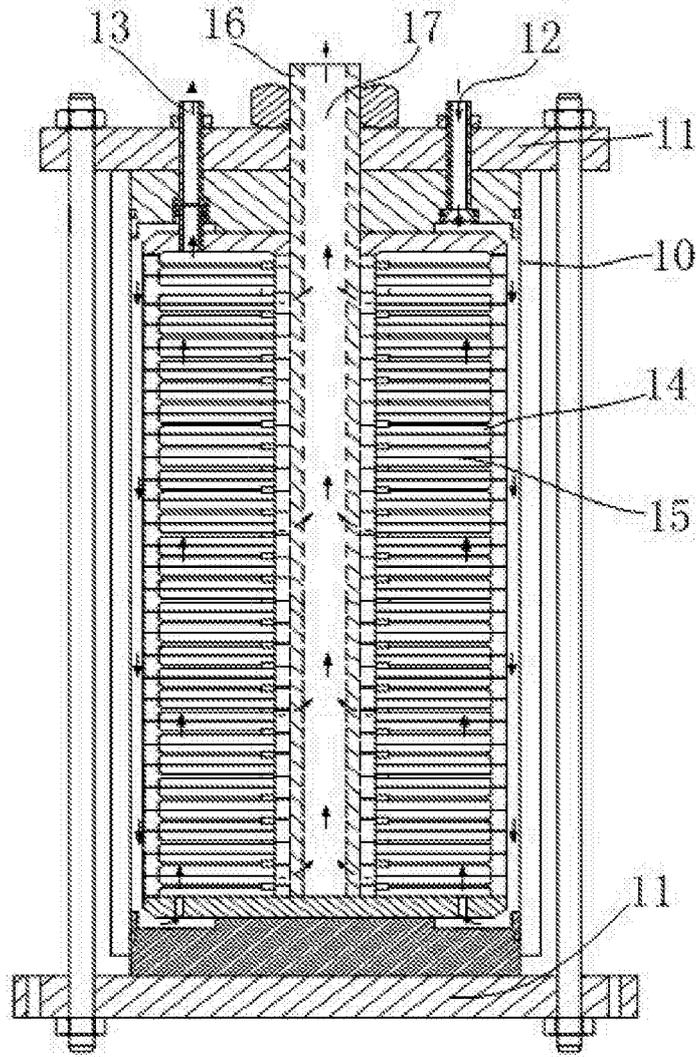


图4