



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103864040 B

(45)授权公告日 2017.12.15

(21)申请号 201310166246.1

(22)申请日 2013.05.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103864040 A

(43)申请公布日 2014.06.18

(73)专利权人 浙江悦瑞环保工程有限公司

地址 310011 浙江省杭州市拱墅区祥宏路5号泰嘉园E座2楼

(72)发明人 袁志文

(74)专利代理机构 杭州凯知专利代理事务所

(普通合伙) 33267

代理人 邵志

(51)Int.Cl.

C01B 25/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 102344209 A, 2012.02.08, 权利要求5, 8, 实施例1、说明书第[0014]段.

CN 101462706 A, 2009.06.24, 全文.

CN 102786187 A, 2012.11.21, 全文.

CN 102795734 A, 2012.11.28, 全文.

虞保华等.草甘膦母液资源化利用研究进展.《化工中间体》.2013,(第03期),第1-7页.

审查员 袁超

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺

(57)摘要

本发明涉及一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺:氧化工序,将草甘膦母液废水在240---320摄氏度和6.0---15.0Mpa压力范围的反应条件下,以空气中的氧气为氧化剂,将草甘膦母液中的有机磷化合物和亚磷酸氧化成为正磷酸根离子;所述的氧气供给量为草甘膦母液COD总量的0.7---1.3倍;结晶工序,将步骤1中氧化液冷却至-5---12摄氏度,在pH7.0---pH10.5条件下生成固态的磷酸氢二钠十二水合物晶体;分离工序,将步骤2中结晶后的氧化液固液分离。

1. 一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺,其特征包括以下步骤:

(1)、氧化工序,将草甘膦母液废水在240---320摄氏度和6.0---15.0Mpa压力范围的反应条件下,以空气中的氧气为氧化剂,将草甘膦母液中的有机磷化合物和亚磷酸氧化成为正磷酸根离子;所述的氧气供给量为草甘膦母液COD总量的0.7-1.3倍;

(2)、结晶工序,将步骤1中氧化液冷却至-5---12摄氏度,在pH7.0-pH10.5条件下生成固态的磷酸氢二钠十二水合物晶体;

(3)、分离工序,将步骤2中结晶后的氧化液固液分离;

(4)固液分离后的所述液体,采用纳滤膜在分离磷酸盐和氯化钠的同时浓缩磷酸盐。

2. 根据权利要求1所述一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺,其特征是所述步骤2中氧化液冷却温度为-5--12摄氏度。

3. 根据权利要求1所述一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺,其特征是所述步骤3中的分离工序采用过滤或者离心。

4. 根据权利要求1所述一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺,其特征是所述步骤4中富集后的浓缩液可以重复权利要求1中步骤2--4的操作。

5. 根据权利要求1所述一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺,其特征是所述步骤4中富集后的浓缩液可以重复权利要求1中步骤1-4的操作。

## 一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从草甘膦生产过程中产生的母液为原料制取磷酸氢二钠的工艺。

### 背景技术

[0002] 草甘膦(glyphosate,  $C_3H_8NO_5P$ , CAS 登录号 1071-83-6)是由美国孟山都公司在二十世纪七十年代研发的一种高效、低毒、广谱灭生性的内吸传导性除草剂,已连续多年占据世界农药销售额的首位,随着近年来转基因抗草甘膦作物如大豆、玉米等的大面积种植,全球对草甘膦的需求持续增加。

[0003] 目前国内草甘膦主流生产工艺有两条路线:甘氨酸法和亚氨基二乙酸法,2010年我国草甘膦产量在35—40万吨左右,其中甘氨酸法草甘膦产量占总产量的75%左右。两条路线的生产过程中均产生大量高浓度废水(通常称为“草甘膦母液”)。以甘氨酸路线为例,每生产一吨草甘膦会产生4.5—8.0吨草甘膦母液。某甘氨酸路线草甘膦生成厂家所产生的草甘膦母液水质如下:pH为10.3,COD为61000 mg/L,总磷为24000 mg/L;其中以草甘膦、甲基草甘膦、增甘膦等难降解有机磷化合物为主,总氮为5300 mg/L,氯化钠为180 g/L。

[0004] 草甘膦母液具有高COD、高磷含量、难降解、高生物毒性的特征,处理难度大,处理成本高昂。这些含磷废水如不经过合适处理,会造成严重的环境污染,促进水体的富营养化。

[0005] 本发明提供了一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的工艺,在削减了磷污染的同时,也对磷资源实现了有效回收,减轻了污水处理的成本。

### 发明内容

[0006] 本发明一种从草甘膦母液制取磷酸氢二钠的新工艺,包括以下步骤:

[0007] (1)采用空气氧化的方法在特定的压力和温度下将草甘膦母液中的有机磷化合物和亚磷酸氧化成为正磷酸根离子。通过加热使草甘膦母液废水升高至特定的温度,以空气中的分子态氧作为氧化剂,达到将母液中的各种有机磷和亚磷酸转化为正磷酸根并大幅度去除废水COD的目的。空气中的氧气作为一种氧化剂参与反应,是本反应必不可少的一种物质,反应中所供给的氧气量应为所处理草甘膦母液COD总量的0.7倍以上,以保证反应充分进行。草甘膦母液氧化处理的速度和效率与氧化反应温度和压力均成正比。温度越高,压力越高,氧气供给量和氧气浓度越高,反应就越快,转化就越彻底。但过多的氧气供给,过高的反应温度和反应压力,会造成过高的设备投资和运行成本。通过我们的实验研究和工程运行经验来看,较佳的反应温度为240摄氏度至320摄氏度之间,较佳的压力为6.0至15.0Mpa之间,较佳的氧气供给量为草甘膦母液COD总量的0.7—1.3倍。

[0008] (2)将步骤(1)所得氧化液,采用低温结晶的工艺在碱性条件下制取磷酸氢二钠十二水合物晶体。由磷酸分布图可知,在pH 8—11之间,磷酸氢根离子形式可以达到85%以上。由于草甘膦母液废水氧化液中含有高浓度的钠离子,氧化液中的磷酸根会以磷酸氢二钠的形式存在。而磷酸氢二钠在水中的溶解度与溶液温度的关系是温度越低,溶解度越低,

如0摄氏度时溶解度为1.7克/100克水,10摄氏度时为3.6克/100克水,15摄氏度时为5.1克/100克水。同时当溶液中存在有一定浓度的氯化钠时,磷酸氢二钠的溶解度也会下降。当磷酸氢二钠浓度高于溶解度时,就会以磷酸氢二钠十二水合物晶体的形式从溶液中析出。低温结晶时需要控制氧化液的pH值。氧化液pH在6.0以上时,低温结晶就可以有磷酸氢二钠十二水合物晶体产生。但是要取得比较好的产率,需要控制氧化液在pH 7.0以上进行结晶,从而使溶液中的磷酸盐主要以磷酸氢根离子形式存在,必要时可以加入纯碱或者氢氧化钠等碱性物质进行调节。但是当氧化液在pH 11.0以上时,就会有一部分磷酸三钠十二水合物晶体产生,因此应避免低温结晶过程中氧化液的pH过高,同时过高的pH值会导致碱的投加量增大,增加生产成本。草甘膦母液氧化液在18摄氏度以下就可以析出磷酸氢二钠十二水合物晶体,温度越低,氧化液中残余的磷酸根离子就越少,磷酸氢二钠十二水合物晶体的产率就越高。根据结晶回收效率的要求以及冷却能耗等综合因素考虑,较佳的结晶温度为-5—12摄氏度;更佳的结晶温度为2—8摄氏度。

[0009] (3) 对经过步骤(2)低温结晶后的氧化液进行固液分离,从而可以获得纯度较好的磷酸氢二钠十二水合物晶体。固液分离可以采用过滤或者离心等手段。在必要的情况下可以对获得的磷酸氢二钠十二水合物固体进行洗涤或者重结晶的手段去除其携带的杂质,从而获得高纯度的磷酸氢二钠十二水合物晶体;

[0010] (4) 经过步骤(3)固液分离后所得液体,仍含有一定浓度的磷酸根和未完全氧化的有机磷化合物,可以采用蒸发浓缩或者纳滤膜浓缩对磷酸盐和有机磷化合物进行浓缩富集。纳滤膜为选择性透过膜,水溶液中的水分子、氯化钠分子和其它小分子杂质能够自由出入纳滤膜膜的两侧,而磷酸盐、亚磷酸盐和有机磷化合物则不能。纳滤浓缩与常规的蒸发浓缩相比,由于不存在水的相变过程,所以能耗小,成本低,是一个更好的选择;

[0011] (5) 对步骤(4)所得浓缩液,可以重复步骤2至步骤4的操作,从而提高磷酸氢二钠的总产率;

[0012] (6) 对步骤(4)所得浓缩液,也可以重复步骤1至步骤4的操作,将浓缩液中的有机磷化合物进行循环氧化后再进行低温结晶分离,从而进一步提高磷酸氢二钠的总产率。

## 具体实施方式

[0013] 以下结合具体实施例对本发明作进一步的描述。

[0014] 实施例1

[0015] 本实施例以甘氨酸路线工艺产生的草甘膦碱性母液为例。如某工厂产生的草甘膦母液废水水质如下:pH为10.3,COD为61000 mg/L,总磷为24200 mg/L,总氮为5300 mg/L,氯化钠为180 g/L,密度为1.2吨/立方米。采用一套处理量为2.5吨母液/小时的空气湿式氧化装置进行连续氧化处理,反应温度为260度,反应压力为7.0Mpa,空气供给量为10.0立方米(标况)/分钟,母液在反应器内的反应停留时间为30分钟。装置稳定运行72小时后,对处理后所得到的氧化液采样分析得到如下水质参数:pH 8.5,磷酸根含量为17300 mg/L,COD 21300mg/L。将50吨氧化液冷却至8度,结晶4小时后,离心过滤获得10.3吨粗品磷酸氢二钠十二水晶体。

[0016] 实施例2

[0017] 本实施例中采用与实施例1相同水质的草甘膦母液。采用一套处理量为2.5吨母

液/小时的空气湿式氧化装置进行连续氧化处理,反应温度为275度,反应压力为8.3Mpa,空气供给量为10.0立方米(标况)/分钟,母液在反应器内的反应停留时间为30分钟。装置稳定运行72小时后,对所得到的氧化液采样分析得到如下水质参数:pH 7.9,磷酸根含量为21200 mg/L,COD 17500 mg/L。将50吨氧化液冷却至5度,结晶4小时后,离心过滤获得12.2吨粗品磷酸氢二钠十二水晶体。

[0018] 实施例3

[0019] 本实施例中采用与实施例1相同水质的草甘膦母液。采用一套处理量为2.5吨母液/小时的空气湿式氧化装置进行连续氧化处理,反应温度为290度,反应压力为9.9 Mpa,空气供给量为10.0立方米(标况)/分钟,母液在反应器内的反应停留时间为30分钟。装置稳定运行72小时后,对处理后所得到的氧化液采样分析得到如下水质参数:pH 7.7,磷酸根含量为22100 mg/L,COD 12500 mg/L。将50吨氧化液冷却至3度,结晶4小时后,离心过滤获得13.2吨粗品磷酸氢二钠十二水晶体。对离心过滤后的氧化液采用纳滤膜浓缩,浓缩倍数为6倍,纳滤膜产水的总磷小于400mg/L。纳滤膜浓缩液总磷为14500 mg/L,返回湿式氧化装置进行循环氧化,低温结晶后进行固液分离,进一步提高产率。经过以上循环氧化、浓缩和结晶过程,草甘膦母液中的总磷制取磷酸氢二钠的产率可以达到98%以上。对上述粗品磷酸氢二钠十二水晶体采用5摄氏度纯水洗涤一遍,离心过滤后,再加入50%体积比的纯水后加热至60度全部溶解,将溶液冷却至6摄氏度重结晶,离心过滤,将所得晶体采用流化床干燥,得到较高纯度的产品。检测结果表明产品质量满足国家标准HG/T 2965-2009中的工业磷酸氢二钠标准。

[0020] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。