



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830478 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201611252753.7
 (22)申请日 2016.12.30
 (71)申请人 浙江大洋生物科技集团股份有限公司
 地址 311616 浙江省杭州市建德大洋镇朝阳路22号
 (72)发明人 王国平 石琢 鲁高明 周转忠 胡夏明 汪贤高 徐旭辉 鲍志娟 兰金林 仇旭辉 李刚
 (74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212
 代理人 金祺

C07C 37/82(2006.01)
 C07C 39/30(2006.01)
 C07C 37/68(2006.01)
 C07C 51/42(2006.01)
 C07C 51/47(2006.01)
 C07C 65/05(2006.01)
 C01D 7/02(2006.01)
 C01D 7/12(2006.01)
 C01C 1/16(2006.01)

(51) Int. Cl.
 C02F 9/10(2006.01)
 C07C 27/26(2006.01)

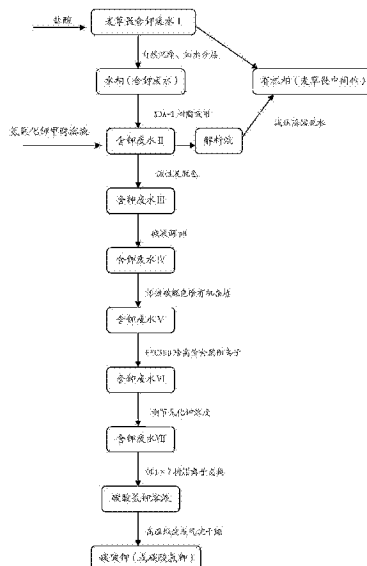
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法

(57)摘要

本发明公开了一种合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,包括以下步骤:取合成麦草畏所产生的含钾废水I加酸后自然沉降,将分层所得的水层通过泵输送入大孔吸附树脂床,通过大孔吸附树脂吸附回收水层中的麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸;然后加入活性炭,搅拌后过滤,加入碱液调节pH;在所得碱性含钾废水IV中加入活性炭,搅拌后过滤,通过泵输送入螯合树脂床,通过离子交换除去碱性含钾废水V中的高价金属阳离子;再通过泵输送入阳离子交换树脂床,通过离子交换,分别得碳酸氢钾溶液和氯化铵溶液;所得的碳酸氢钾湿品,通过干燥得碳酸氢钾,或通过高温煅烧得碳酸钾。



CN 106830478 A

1. 合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是包括以下步骤:

1)、取合成麦草畏所产生的含钾废水I,加入酸调节直至pH 2.5 ± 0.5 ,经自然沉降,使油水分层;

2)、将步骤1)分层所得的水层通过泵输送入大孔吸附树脂床,通过大孔吸附树脂吸附回收水层中的麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸,得预处理后的含钾废水II;

3)、往步骤2)所得预处理后的含钾废水II中加入活性炭,搅拌后过滤,得脱色后含钾废水III;

4)、往步骤3)所得脱色后含钾废水III中加入碱液调节直至pH为7~10,得碱性含钾废水IV;

5)、往步骤4)所得碱性含钾废水IV中加入活性炭,搅拌后进行过滤,得碱性含钾废水V;

6)、步骤5)所得碱性含钾废水V,通过泵输送入螯合树脂床,通过离子交换除去碱性含钾废水V中的高价金属阳离子,得精制后含钾废水VI;

所述高价金属阳离子包括钙、镁、铁、镍、铬和铅;

7)、使步骤6)所得精制后含钾废水VI中氯化钾浓度为 280 ± 10 克/升,得调整浓度后的含钾废水VII;

8)、将步骤7)所得的调整浓度后的含钾废水VII通过泵输送入阳离子交换树脂床,通过离子交换,分别得碳酸氢钾溶液和氯化铵溶液;

9)、将步骤8)所得碳酸氢钾溶液和氯化铵溶液,分别通过蒸发浓缩结晶,离心分离,从而分别对应得碳酸氢钾湿品和氯化铵湿品;

10)、步骤9)所得碳酸氢钾湿品,通过干燥得碳酸氢钾,或通过高温煅烧得碳酸钾。

2. 根据权利要求1所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:所述步骤1)中:自然沉降时间为1~12小时,所加入的酸为盐酸、硫酸、硝酸。

3. 根据权利要求2所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:所述步骤2)中:

大孔吸附树脂为HYA105、XDA-1或者LS106;

通过大孔吸附树脂时的流速为0.5~10BV/h;温度为室温。

4. 根据权利要求1~3任一所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:

所述步骤2)中:

通过大孔吸附树脂吸附回收麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸,当树脂吸附饱和时,用质量浓度为3%~10%的氢氧化钾甲醇水溶液进行解析再生,解析所得2,5-二氯苯酚钾和3,6-二氯水杨酸钾溶液浓缩脱水后返回麦草畏合成步骤进行利用。

5. 根据权利要求1~3任一所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:

所述步骤3)活性炭为shirasagi A,活性炭加入量与步骤2)所得预处理后的含钾废水II的重量体积比为0.05-0.1g/100ml;

所述步骤5)活性炭为shirasagi A,活性炭加入量与步骤4)所得碱性含钾废水IV的重量体积比的0.05-0.1g/100ml。

6. 根据权利要求1~3任一所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:

所述步骤4)中的碱液为氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化钠或碳酸钠的溶液;调节pH为8.5±0.5。

7. 根据权利要求1~3任一所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:

所述步骤6)中,

螯合树脂为HYC100、HYC500、LSC500或D463;

流速为1-20BV/h;温度为室温。

8. 根据权利要求1~3任一所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,其特征是:

所述步骤8)中,阳离子交换树脂型号为001×7;将步骤7)调整浓度后的含钾废水Ⅶ从阳离子交换柱底部逆流通过树脂床,流速为0.3BV/h。

合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法

技术领域

[0001] 本发明属于化工和环保领域,涉及化工合成技术,特别是涉及一种合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用的方法。

背景技术

[0002] 麦草畏,化学名为3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸,属安息香酸系列除草剂,是上世纪60年代由诺华(现在的先正达)所开发的新型除草剂。它具有较强的选择性、用量少、成本较低等特点,主要用于小麦等禾本科作用的田间防除一年生或多年生的阔叶杂草。麦草畏用于苗后喷雾,药剂能很快被杂草的叶、茎、根吸收,通过韧皮部及木质向上下传导,多集中在分生组织及代谢活动旺盛的部位,阻碍植物激素的正常活动,从而导致其死亡。而禾本科植物在吸收药剂后能很快地进行代谢分解,使之失效,表现出较强的抗性,因此对小麦、玉米、谷子、水稻等禾本科植物相对安全。

[0003] 长期以来,麦草畏的市场需求稳定,但发展一直比较缓慢。然而从2009年开始,麦草畏需求快速增长,主要得益于国际农药巨头陆续研发出不同种类的抗麦草畏转基因作物,并且加大在全球各个地区大力推广力度。草甘磷抗药性的逐年增强,麦草畏被推上风口浪尖。

[0004] 据相关文献报道,麦草畏的合成路线主要有以下几种:

[0005] 1、以3,6-二氯-2-氨基苯甲酸为原料,经重氮化、水解和O-甲基化反应而成(US4161611),该方法中所使用的原料来源困难,这是它的不足之处;

[0006] 2、以1,2,4-三氯苯为原料,经酚羟基化、羧基化、甲基化反应而成(US3013054)。第一步酚羟基化反应的选择性稍差,会形成多种酚的异构体而难以分离,导致产品质量差;

[0007] 3、以5-溴-3,6-二氯-2-甲氧基苯甲醇为原料,经脱溴、氧化反应,或者以5-溴-3,6-二氯苯甲醇为主要原料经脱溴、甲基化、氧化反应得到产物(US3928432),但起始原料很不容易得到,环保压力也非常大;

[0008] 4、以2,5-二氯苯酚为原料,经Kolbe-Schmitt羧基化、O-甲基化反应制备(US3345157)。该路线具有原料易得、反应步骤少等特点。

[0009] 目前工业上实际在用的多以路线4来生产麦草畏,该工艺路线的不足之处是反应时间长、能耗高和产率不高。

[0010] 对于麦草畏的生产工艺,近几年也有许多报道,但基本上都是在合成路线4的基础上进行改进优化,主要研究方向是如何降低能耗、提高收率和产品质量。

[0011] 山东润丰化工有限公司孙国庆等(CN102838483A),以2,5-二氯苯酚为原料,经磺化、溴代后再经镁粉或者是锂的烷基金属配合物处理、CO₂亲电羧基化、脱磺基得到3,6-二氯水杨酸,3,6-二氯水杨酸以氯甲烷为甲基化试剂进行O-甲基化得到麦草畏。该工艺路线比常规合成路线4的收率相对提高一点,但增加更多的步骤,而且大量的废硫酸、含溴废酸水、含镁废酸水等,环保治理难度相当大,导致无法工业化实施。

[0012] 江苏长青农化股份有限公司(CN102516072),以2,5-二氯苯酚为原料,经过酯化、

Fries重排、醚化、氧化得到3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸。具体操作步骤如下:

[0013] 1)、2,5-二氯苯酚为原料,跟氢氧化钾反应制得2,5-二氯苯酚钾;

[0014] 2)、2,5-二氯苯酚钾再跟乙酰氯进行反应,制得乙酸2,5-二氯苯酯;

[0015] 3)、乙酸2,5-二氯苯酯在催化剂四氯化钛和三氯化铝存在下回流进行Fries重排,制得3,6-二氯苯乙酮;

[0016] 4)、3,6-二氯苯乙酮在碳酸钾为催化剂下,跟硫酸二甲酯进行O-甲基化反应,制得3,6-二氯-2-甲氧基苯乙酮;

[0017] 5)、3,6-二氯-2-甲氧基苯乙酮通入空气进行氧化,制得目标产物麦草畏。

[0018] 这条工艺路线的主要优点是提高操作安全性,不需要高温高压,但其缺点也是比较致命,一是操作步骤多、产成品收率低;二是工艺复杂,副产废物多,环保压力高。所以工业化得不到推广应用。

[0019] 麦草畏的生产,主要集中在国内,国际市场大部分的需求都由国内提供。国内比较重要的麦草畏生产企业有:江苏扬农化工股份有限公司、江苏长青农化股份有限公司和浙江升华拜克,他们的工艺路线基本相同,大致如下所述:

[0020] 1)、以2,5-二氯苯酚为原料,在室温下与氢氧化钾反应得到2,5-二氯苯酚钾,酚钾与2,5-二氯苯酚的摩尔比为1.0:1-1.05:1;

[0021] 2)、在高压反应器中,步骤1)所得2,5-二氯苯酚钾在无水碳酸钾存在下,与CO₂反应,生成3,6-二氯水杨酸钾盐,酸化得到3,6-二氯水杨酸,CO₂的压力为5-10MPa,反应温度为100-150℃,反应时间为3-4小时,无水碳酸钾与2,5-二氯苯酚钾摩尔比为1.4:1-1.6:1;

[0022] 3)、在碱性催化剂作用下,在120-150℃温度下,将步骤2)所得3,6-二氯水杨酸与甲基化试剂(硫酸二甲酯或碳酸二甲酯)反应,得到3,6-二氯-2-甲氧基水杨酸,即麦草畏。

[0023] 在麦草畏生产过程中,需要用到大量的氢氧化钾和碳酸钾,然而这些钾元素最终没有进入麦草畏的分子中,而仅仅作为反应的媒介,最终以副产品氯化钾或硫酸钾溶液的形式排放,造成资源浪费,同时也给环境带来污染。

[0024] 也有环保做得比较不错的企业,将麦草畏生产过程中酸水解产生的副产氯化钾或硫酸钾溶液,先通过预处理,再经蒸发浓缩结晶进行回收。但由于无合理的前处理方案,回收所得氯化钾含有大量的酚类有机污染物,产品外观显棕红色或褐色,具有强烈地刺激性气味,根本无法直接利用。

[0025] 也有企业将蒸发浓缩结晶所得副产氯化钾,通过高温煅烧,将其中的有机污染物进行高温碳化,以达到去除有机污染物的目的。但这种处理方式的缺点是能耗高、对设备腐蚀厉害、运营成本高,并且无法有效除去重金属类污染物,处理后的氯化钾应用受限制,从环保角度来说也是不允许的。

发明内容

[0026] 本发明要解决的技术问题是提供一种合成麦草畏所产生的含钾废水综合利用的方法;该方法能有效除去麦草畏副产氯化钾溶液中的有机污染物和铁、镁、钙、镍、铬等高价金属污染物,处理后的氯化钾质量优于GB6549-2011要求,能作为生产碳酸钾、碳酸氢钾和硝酸钾等的原料,也可作为生产其它含钾化学品的原料。

[0027] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循

环利用法,包括以下步骤:

[0028] 1)、取合成麦草畏所产生的含钾废水I,加入酸调节直至pH 2.5 ± 0.5 ,经自然沉降,使油水分层;

[0029] 2)、将步骤1)分层所得的水层(为酸性含钾废水)通过泵输送入大孔吸附树脂床,通过(以一定流速通过)大孔吸附树脂吸附回收水层中的麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸(麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸可进行再利用),得预处理后的含钾废水II;

[0030] 3)、往步骤2)所得预处理后的含钾废水II中加入活性炭,搅拌后过滤(压滤或真空抽滤),得脱色后含钾废水III;

[0031] 4)、往步骤3)所得脱色后含钾废水III中加入碱液调节直至pH为7~10(呈碱性),得碱性含钾废水IV;

[0032] 5)、往步骤4)所得碱性含钾废水IV中加入活性炭,搅拌后进行过滤(压滤或真空抽滤),得碱性含钾废水V;

[0033] 此步骤5)中活性炭脱色除有机杂质;

[0034] 6)、步骤5)所得碱性含钾废水V,通过泵输送入螯合树脂床,通过离子交换除去碱性含钾废水V中的高价金属阳离子,得精制后含钾废水VI;

[0035] 所述高价金属阳离子包括钙、镁、铁、镍、铬和铅等金属离子;

[0036] 7)、使步骤6)所得精制后含钾废水VI中氯化钾浓度为 280 ± 10 克/升,得调整浓度后的含钾废水VII;

[0037] 该步骤7)具体为:步骤6)所得精制后含钾废水VI,先测定氯化钾浓度,然后通过添加氯化钾或者去离子水进行调节浓度,从而控制氯化钾浓度为 280 ± 10 克/升(即,符合离子交换法生产碳酸钾的要求);

[0038] 备注说明:若低于这个浓度,则添加氯化钾提高浓度,若高于这个浓度,则补充去离子水以降低浓度;浓度过高或过低都不利用离子交换法生产碳酸钾,过高会导致漏钾量升高,过低则副是氯化铵浓度低,增加浓缩能耗;

[0039] 8)、将步骤7)所得的调整浓度后的含钾废水VII通过泵输送入阳离子交换树脂床,通过离子交换,分别得碳酸氢钾溶液和氯化铵溶液;

[0040] 备注说明:此步骤8)属于常规工艺;

[0041] 9)、将步骤8)所得碳酸氢钾溶液和氯化铵溶液,分别通过蒸发浓缩结晶,离心分离,从而分别对应得碳酸氢钾湿品和氯化铵湿品;

[0042] 10)、步骤9)所得碳酸氢钾湿品,通过干燥得碳酸氢钾,或通过高温煅烧(例如为 300°C)得碳酸钾。

[0043] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的改进:

[0044] 所述步骤1)中:自然沉降时间为1~12小时,所加入的酸为盐酸(优选)、硫酸、硝酸。

[0045] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:

[0046] 所述步骤2)中:

[0047] 大孔吸附树脂为HYA105、XDA-1(优选)或者LS106;

[0048] 通过大孔吸附树脂时的流速为 $0.5 \sim 10$ BV/h(优选为 $1 \sim 3$ BV/h);温度为室温。

[0049] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:

[0050] 所述步骤2)中:

[0051] 通过大孔吸附树脂吸附回收麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸,当树脂吸附饱和时,用质量浓度为3%~10%的氢氧化钾甲醇水溶液(氢氧化钾的质量浓度为3%~10%,优选10%,甲醇:水=1:1的体积比)进行解析再生,解析所得2,5-二氯苯酚钾和3,6-二氯水杨酸钾溶液浓缩脱水后返回麦草畏合成步骤进行利用。

[0052] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:

[0053] 所述步骤3)活性炭为shirasagi A(日本武田制药的EnviroChemical公司研制生产),活性炭加入量与步骤2)所得预处理后的含钾废水II的重量体积比为0.05-0.1g/100ml;

[0054] 所述步骤5)活性炭为shirasagi A,活性炭加入量与步骤4)所得碱性含钾废水IV的重量体积比的0.05-0.1g/100ml。

[0055] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:所述步骤4)中的碱液为氢氧化钾(优选)、碳酸钾、氢氧化钠或碳酸钠的溶液;调节pH为8.5±0.5。

[0056] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:所述步骤6)中,螯合树脂为HYC100、HYC500(优选)、LSC500或D463;流速为1-20BV/h(优选为5-10BV/h);温度为室温。

[0057] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:所述步骤8)中,阳离子交换树脂型号为001×7;将步骤7)调整浓度后的含钾废水VII从阳离子交换柱底部逆流通过树脂床,流速为0.3BV/h。

[0058] 作为本发明的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法的进一步改进:步骤6)吸附饱和的HYC500螯合树脂,先用0.5倍柱体积的纯水洗洗,然后再用3倍柱体积的盐酸(浓度为7%,质量百分比)再生解析树脂,得解析液。

[0059] 将HYC500螯合树脂解析液,加碳酸钠和氢氧化钠调节酸碱度,直到pH呈强碱性(pH大于10),将高价金属阳离子以碳酸盐或氢氧化物的形式沉淀下来,然后进行抽滤,滤渣作为危废(主是要因为含有铬、镍、镉和铅等有害重金属)进行处置,废水进入污水进行终端生化治理。

[0060] 本发明所述的合成麦草畏所产生的含钾废水I,是2,5-二氯苯酚钾在无水碳酸钾存在下与CO₂反应,生成3,6-二氯水杨酸钾盐,用盐酸酸化后得到3,6-二氯水杨酸和含钾废水,该含钾废水中的钾主要以氯化钾形式存在。即,该含钾废水I含有氯化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、硫酸钾等含钾化合物,含有铁、镍、铅、镉、钙和镁等高价金属离子,也含有2,5-二氯苯酚、3,6-二氯水杨酸、三乙胺、甲苯和二甲苯等有机杂质。

[0061] 本发明所提供的一种合成麦草畏含钾废水综合循环利用的方法,一方面减轻环保治理成本和排放压力,同时在处理过程中还回收氯化钾,实现废水治理与资源回收的有机结合,实现钾元素在不同行业间的大循环,达到循环经济和低碳生产的目标,提高企业竞争优势。

[0062] 本发明所提供的一种合成麦草畏含钾废水综合循环利用的方法,合成麦草畏含钾废水通过除杂、脱色、精制,不需要蒸发浓缩可以直接用于生产碳酸钾、碳酸氢钾和硝酸钾,

可大大节约能耗。

[0063] 本发明所提供的一种合成麦草畏含钾废水综合循环利用的方法,将含有有机杂质和高价金属污染物的合成麦草畏含钾废水,通过调酸、大孔吸附树脂回收2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸、调碱、活性炭脱色、螯合树脂除高价金属离子,用于作为生产碳酸钾、碳酸氢钾和硝酸钾的原料。

[0064] 总之,本发明与常规处理方法相比,对合成麦草畏所产生的含钾废水进行处理时不需要进行蒸发浓缩结晶,显著降低处理成本和能源消耗,按照20%的氯化钾浓度,采用双效蒸发工艺计算,每回收1吨氯化钾可节能蒸汽3-4吨,电100千瓦时。

[0065] 本发明与常规处理方法相比,该含钾废水通过本发明方法进行精制处理后,所得氯化钾质量远优于GB6549-2011优等品要求,可以直接用于离子交换法生产碳酸钾、碳酸氢钾和硝酸钾。

[0066] 本发明与常规处理方法相比,具有处理成本低。合成麦草畏含钾废水通过蒸发浓缩结晶,得到的副产氯化钾还需要进行高温煅烧,进行无害化处理,然后才能使用。

[0067] 本发明与常规处理方法相比,钾资源能够全部进行循环利用。合成麦草畏含钾废水,常规是进行生化终端治理,合格后排入江河,钾资源得不到再利用。而经本发明的方法处理后,可直接用于生产碳酸钾,而碳酸钾又是生产麦草畏的主要原材料,形成不同行业间的钾元素大循环。

[0068] 为了获得本发明所述的合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用法,发明人曾进行了大量的实验,例如为以下:

[0069] 实验1、最佳酸析分层条件优选:

[0070] 通过对合成麦草畏所产生的含钾废水I的分析,其呈碱性。而在碱性条件下,麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸跟碱中和成盐,其具有很强的水溶性。为了将2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸分析出来,需将含钾废水I调成酸性。

[0071] 在酸的选择方面,综合考虑处理成本和后续副产品的应用。硫酸使用成本最低,但加入硫酸根影响回收氯化钾的质量,应此不是最优选;硝酸使用成本高、回收氯化钾质量也受影响,也不是优选方案;盐酸具有成本低,回收氯化钾质量不受影响的优点,因此盐酸为最优选方案。

[0072] 在酸度调节控制方面,发明人进行了对比实验,合成麦草畏含钾废水I用盐酸分别调pH到1.0、2.0、2.5、3.0、4.0和5.0,考察油水分层情况,以优选出最佳值。

[0073] 从实验结果来看,pH高于4.0时,2,5-二氯苯酚钾和3,6-二氯水杨酸钾不能转化为2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸,无油状物析出;而pH低于2.0时,析出的油层量不再增加。因此优选pH为 2.5 ± 0.5 。

[0074] 实验2、步骤2)所述的最佳大孔吸附树脂优选实验:

[0075] 步骤2)所述的大孔吸附树脂,主要用于吸附溶解于含钾废水中的2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸。发明人从众多的吸附树脂中初步选择出HYA105、XDA-1和LS106进行优选。

[0076] 将HYA105、XDA-1和LS106等3种不同型号的大孔吸附树脂分别用丙酮在索氏提取器中回流洗涤约8h,以去除孔道中的杂质和惰性溶剂,直至丙酮无色,然后用水洗去丙酮,用稀盐酸溶液反复洗去残留的单体和杂质,再用水洗净。将洗涤好的树脂取出,待树脂在空气中晾干后放入烘箱,在50℃下烘干至恒重放入干燥器内备用。

[0077] 分别称取0.50g上述预处理后的树脂于500mL具塞锥形瓶中,加3-4滴乙醇,使树脂充分浸润,2h后用蒸馏水荡洗树脂3遍,并沥干水分。锥形瓶中分别加入100mL试验样品溶液(试验样品溶液分别为以下2种溶液:质量浓度为1000mg/L的2,5-二氯苯酚溶液,质量浓度为1000mg/L的3,6-二氯水杨酸溶液),在273K、283K、293K、303K、313K、323K下恒温振荡12h,每隔1h取样,测试溶液中2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸的浓度变化,考察温度和时间对树脂吸附性能的影响。3种树脂都均采用这2种溶液进行测试。

[0078] 试验选用的3种树脂对2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸均具有吸附能力,LS106对2,5-二氯苯酚最大吸附量89mg/g,对3,6-二氯水杨酸的吸附性能较强,最大吸附量为153mg/g。HYA105树脂吸附2,5-二氯苯酚能力较强,最大吸附容量达161mg/g,比其它2种所选的树脂吸附性能优异,但对3,6-二氯水杨酸的吸附能力没有LS600树脂强,最大吸附量67mg/g。而XDA-1对2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸吸附能力比较均衡,吸附性能中等,其中对2,5-二氯苯酚最大吸附量124mg/g,对3,6-二氯水杨酸的最大吸附量为117mg/g。因此,优选为XDA-1。

[0079] 实验3、步骤(2)所述的大孔吸附树脂最佳吸附条件优选实验:

[0080] 根据实验2中XDA-1在273K、283K、293K、303K、313K、323K下每隔1h监测结果,在283K与313K时的吸附性能都比较好,但是温度过低或过高树脂的吸附性能都有明显减弱趋势,动态吸附试验则选用室温条件下进行。

[0081] 利用恒流泵使步骤1)分层所得的水层(酸性含钾废水)在室温条件下以0.5BV/h、1BV/h、3BV/h、5BV/h、8BV/h、10BV/h的速度流过树脂床层,每隔1000mL收集一次流出液并测试2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸浓度变化,直至树脂被穿透停止上样。根据不同时间段的检测结果做出树脂动态吸附曲线,考察流速对树脂吸附性能的影响,以确定最佳吸附操作条件。

[0082] 结果表明,样品溶液流过树脂层的流速低于5BV/h时,2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸去除效果比流速为8BV/h和10BV/h时好。当超过5BV/h的流速时,树脂吸附效率明显降低,仅为最大吸附率的60-80%。流速低有利于吸附质分子的粒扩散和膜扩散,吸附更加充分,显然过高的流速不利于树脂的吸附。考虑处理效果、成本和流出液质量稳定性等因素,1-3BV/h吸附流速为最佳值。

[0083] 实验4、步骤2)所述的大孔吸附树脂最佳解析条件优选实验:

[0084] 利用恒流泵使步骤1)分层所得的水层(酸性含钾废水)在室温条件下以1BV/h的速度流过XDA-1树脂床层,直至树脂被穿透停止上样。对已经吸附饱和的树脂进行动态解吸,分别考察解吸液质量浓度、流速和温度对树脂解吸性能的影响,确定最佳解吸操作工艺条件。

[0085] 由于步骤1)分层所得的水层(酸性含钾废水)中主要的有机污染物为2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸,根据其性质,将其转化为钾盐,提高其水溶性,有利于从树脂上解析下来。发明人充分考虑到,解析所得2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸的再利用,因此选用氢氧化钾的甲醇溶液为解析剂,而非选用更便宜的氢氧化钠。

[0086] 固定温度在303K、流速为1BV/h的条件下,用不同浓度的氢氧化钾甲醇水溶液(甲醇:水=1:1的体积比)对树脂进行解吸,不同解析剂用量对应的脱附率见表1。

[0087] 表1不同浓度的氢氧化钾溶液对树脂解吸再生效果测试情况

洗脱液	解吸率 (%)			
	0-0.5BV	0.5-1BV	1-2BV	总脱附率%
[0088] 3%氢氧化钾	64.8	24.3	6.6	95.7
5%氢氧化钾	86.3	8.6	3.4	98.3
10%氢氧化钾	96.7	3.1	0.1	99.9

[0089] 从上述实验结果可以看出,氢氧化钾甲醇水溶液作为解析剂的效果良好,10% (质量%)浓度的氢氧化钾甲醇溶液用0.5倍柱体积的量就可以将96.7%的2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸解析下来,1倍柱体积的量解析率可达到99.8%。因此优选10%的氢氧化钾甲醇溶液为解析剂,流速为1BV/h,温度为室温,解析剂用量为1倍柱体积。

[0090] 实验5、步骤3)所述的活性炭优选及最佳添加量实验

[0091] 取步骤2)所得预处理后的含钾废水Ⅱ,为了更彻底除去预处理后的钾废水Ⅱ中的有机杂质,再加入活性炭进行吸附,发明人选择了4种不同的活性炭,按照含钾废水溶液Ⅱ重量的0.025%、0.05%、0.075%、0.1%和0.15%加入量分别测试2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸吸附去除效果,4种不同活性炭生产厂家如下表2所述:

[0092] 表2、4种不同活性炭、不同添加比例对2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸去除效果

[0093]

序号	生产厂家	型号	加入比例 (%)	去除率 (%)
1	日本武田制药	shirasagi A	0.025	86.23
2	日本武田制药	shirasagi A	0.050	97.96
3	日本武田制药	shirasagi A	0.075	98.24
4	日本武田制药	shirasagi A	0.100	98.31
5	日本武田制药	shirasagi A	0.150	98.39
6	巩义市先科供水材料有限公司	767 型针剂用活性炭	0.025	61.53
7	巩义市先科供水材料有限公司	767 型针剂用活性炭	0.050	72.44
8	巩义市先科供水材料有限公司	767 型针剂用活性炭	0.075	78.51
9	巩义市先科供水材料有限公司	767 型针剂用活性炭	0.100	83.13
10	巩义市先科供水材料有限公司	767 型针剂用活性炭	0.150	84.06
11	巩义市先科供水材料有限公司	302 型药用活性炭	0.025	67.21
12	巩义市先科供水材料有限公司	302 型药用活性炭	0.050	74.66
13	巩义市先科供水材料有限公司	302 型药用活性炭	0.075	81.89
14	巩义市先科供水材料有限公司	302 型药用活性炭	0.100	83.17
15	巩义市先科供水材料有限公司	302 型药用活性炭	0.150	85.88
16	河南新泰净水材料有限公司	椰壳活性炭	0.025	72.13
17	河南新泰净水材料有限公司	椰壳活性炭	0.050	87.22
18	河南新泰净水材料有限公司	椰壳活性炭	0.075	91.98
19	河南新泰净水材料有限公司	椰壳活性炭	0.100	93.82
20	河南新泰净水材料有限公司	椰壳活性炭	0.150	94.93

[0094] 从上述实验结果可以看出,日本武田制药EnviroChemical研制生产的shirasagi A对预处理后的含钾废水Ⅱ中的2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸吸附去除效果最好,活性炭加入量为含钾废水Ⅱ重量的0.05-0.10%就基本达到最大的去除率,再增加活性炭已没有太大的作用。发明人通过检测发现,通过shirasagi A活性炭吸附后的含钾废水Ⅱ中基本检测不到2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸。

[0095] 实验6、步骤4)所述的碱的优选及最佳优选pH实验:

[0096] 步骤3)所述得到的脱色后含钾废水Ⅲ呈酸性,为了除去其中的碱性有机污染物,需要将其调成碱性,然后再通过吸附材料来吸附除去。

[0097] 发明人在碱的优选和最佳pH选择方面做了如下工作:

[0098] 所述的碱可以是氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化钠或碳酸钠,发明人进行了优选。

[0099] 氢氧化钠和碳酸钠由于含有钠,加入相当于带进新的杂质,反而降低了氯化钾的含量,虽然成本低廉,但对后续使用不利,氢氧化钠和碳酸钠不是最优选。

[0100] 氢氧化钾和碳酸钾对于调节碱度来说,都可以达到目标效果,氢氧化钾相对使用成本更低。用碳酸钾进行调碱时,含钾废水中会产生白色沉淀,影响后续树脂吸附,除非进行压滤或进行过滤将白色沉淀除去。发明人将白色沉淀分离出来,然后进行分析测试,确定其主要成份为碳酸钙,因此碳酸钾不是优选,而氢氧化钾更适合。

[0101] 最佳pH值优选方面,发明人也进行了对比实验。

[0102] 往步骤3)所得脱色后含钾废水Ⅲ中加入不同比例的氢氧化钾,将pH分别调到7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5和10.0,得碱性含钾废水Ⅳ。在室温下,往碱性含钾废水Ⅳ中加入适量的活性炭,以除去其它有机杂质,得含钾废水Ⅴ。发明人选择日本武田制药的EnviroChemical研制生产shirasagi A活性炭,按照含钾废水Ⅴ重量的0.10%加入量,测试不同pH值下COD的去除效果,具体测试结果如表3所述:

[0103] 表3、步骤4)不同pH下COD处理效果的测试结果

pH	COD (mg/L)						
	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
未处理前	129.33	128.42	128.57	127.94	128.64	129.57	128.63
处理后	66.59	37.56	6.53	6.14	6.32	6.23	6.19

[0105] 从表3的测试结果可以看出,步骤3)所得脱色后含钾废水Ⅲ的pH调到8.0以上,后续活性炭去除COD效果较好,但pH调到8.0、8.5、9.0、9.5和10.0结果差异不大,从消耗碱的成本来说,是希望消耗量能尽量少些为宜。

[0106] 同时在实验中也发现,当碱度过高时(pH超过9.5以上),会有大量的棕色絮状物析出,影响后续树脂吸附操作,虽然对去除COD没有影响。后经分析,该棕色絮状物为氢氧化铁和氢氧化镁的混合物,因此碱度调节时,优选pH为 8.5 ± 0.5 。

[0107] 实验7、步骤6)所述的螯合树脂优选实验:

[0108] 为了除去步骤5)所得除有机杂质后的含钾废水Ⅴ(弱碱性,pH为8左右)中的高价金属阳离子,如钙、镁、铁、镍、铬和铅等金属离子,以达到生产碳酸钾所需氯化钾溶液的质量要求。

[0109] 也有用化学法进行除去高价金属阳离子的方法,但需要加入化学药品,因而导致氯化钾中带入其它杂质,反而影响氯化钾溶液的质量。本发明人拟采用螯合树脂进行吸附,从大量的螯合树脂中初步选择出HYC100、HYC500、LSC500和D463等4种树脂进行优选。

[0110] 将HYC100、HYC500、LSC500和D463等4种树脂,分别用7%的盐酸进行再生,盐酸用量为树脂体积的3倍,以每小时1倍柱体积的流速进行再生,再用纯水洗涤,直到呈弱酸性。盐酸再生后的树脂再用5%的氢氧化钾溶液进行苛化,氢氧化钾溶液的用量为树脂体积的3倍,最后用纯水洗涤至呈弱碱性,树脂备用。

[0111] 利用恒流泵,将步骤5)所得除有机杂质后的碱性含钾废水Ⅴ,在室温条件下以5BV/h的速度流过树脂床层(树脂量为50g),每隔1000mL收集一次流出液并测试高价金属阳离子(以钙、镁和铁为检测代表)的浓度变化,考察树脂吸附性能,计算树脂的吸附容量,以

优选出最佳螯合树脂。

[0112] 表4、步骤6) 最佳螯合树脂优选实验数据

[0113]

累计体积 (升)	钙镁总量 (ppm)				铁含量(ppm)			
	HYC100	HYC50	LSC500	D463	HYC10	HYC50	LSC500	D463
		0			0	0		
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0.04	0	0	0	0.03
8	0	0	0.22	2.78	0	0	0.11	1.17
9	0.39	0	5.14	16.91	0.12	0	3.06	4.24
10	1.78	0	27.53	63.55	3.16	0	7.87	9.76
11	8.96	0	76.21	94.22	8.87	0	12.48	16.31
12	36.53	0	114.76	134.6	12.22	0	20.92	24.84
				1				
13	76.94	0	155.11	159.3	19.64	0	30.77	36.39
				4				
14	106.51	0	169.34	178.3	26.63	0	45.69	49.26

[0114]

				6				
15	157.26	0	178.36		38.57	0.06	51.73	55.76
16	178.31	0.12			57.13	2.17	57.38	64.20
17	178.36	6.18			64.20	6.49	64.20	
18		32.76				10.98		
19		84.86				19.62		
20		126.55				27.84		
21		174.61				42.27		
22		178.36				57.81		
22						64.20		
交换容量 (mg/g)	45.74	66.41	38.97	36.94	17.22	24.90	15.94	15.30

[0115] 从表4的实验结果可以看出,所选取的4种螯合树脂对钙、镁和铁均有交换吸附能力,但HYC500的交换容量最大(钙镁66.41mg/g,铁24.90mg/g),最差的是D463树脂,其交换容量最小(钙镁36.94mg/g,铁15.30mg/g),所以HYC500为最优选。

[0116] 实验8、步骤6)所述的螯合树脂最佳吸附条件优选实验:

[0117] 利用恒流泵,使步骤5)所得除有机杂质后的碱性含钾废水V在室温条件下,分别以1BV/h、5BV/h、10BV/h和20BV/h的速度流过HYC500树脂床层(树脂重量为50g),每隔1000mL收集一次流出液并测试高价金属阳离子(以钙、镁和铁为检测代表)的浓度变化,根据不同时间段的检测结果做出树脂动态吸附曲线,考察流速对树脂吸附性能的影响,以确定最佳吸附操作条件。

[0118] 表5、步骤6)所述的HYC500树脂不同流速高价金属阳离子去除测试结果

[0119]

累计时间 (h)	钙镁总量 (ppm)				铁含量(ppm)			
	1BV/h	5BV/h	10BV/h	20BV/h	1BV/h	5BV/h	10BV/h	20BV/h
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0

[0120]

6	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0.01
11	0	0	0	0.07	0	0	0	3.22
12	0	0	0	0.43	0	0	0	5.75
13	0	0	0	9.98	0	0	0	9.59
14	0	0	0	33.46	0	0	0.03	17.92
15	0	0.02	0.08	84.87	0.06	0.08	1.37	26.67
16	0.12	0.15	0.32	128.76	2.17	2.38	4.87	38.49
17	6.18	7.23	7.84	155.57	6.49	7.21	8.73	49.54
18	32.76	36.81	37.69	169.81	10.98	12.63	16.59	57.71
19	84.86	90.17	92.76	178.36	19.62	22.36	24.84	64.20
20	126.55	134.9 2	139.88		27.84	30.67	38.23	
21	174.61	178.3 6	178.36		42.27	46.19	57.87	
22	178.36				57.81	58.07	64.20	
22					64.20	64.20		

[0121] 从表5的测试结果可以看出,流速低于10BV/h时,高价金属阳离子(以钙、镁和铁为检测代表)的去除效果比流速为20BV/h时好。超过10BV/h的流速时,树脂吸附效率明显降低。流速低有利于吸附质分子的粒扩散和膜扩散,吸附更加充分,显然过高的流速不利于树脂的吸附。考虑处理效果、成本和流出液质量稳定性等因素,5-10BV/h吸附流速为最佳值。

附图说明

[0122] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0123] 图1是合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0124] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0125] 实施例1、一种合成麦草畏所产生的含钾废水的综合循环利用的方法,依次包括以

下步骤:

[0126] 1)、取100升合成麦草畏所产生的含钾废水I,加入30%(质量%)的盐酸调节酸度,直到pH为2,消耗盐酸约3.6升,然后自然沉降1个小时,油水分层,分出有机层120毫升,水相103升。

[0127] 上述合成麦草畏所产生的含钾废水I成份如下:

[0128] pH为9.82,氯化钾19.46%,碳酸氢钾2.37%,氯化钠0.16%,硫酸钾0.036%,钙0.013%,镁0.036%,铁0.0045%,镍0.0021%,镉0.0016%,铅0.0012%,2,5-二氯苯酚0.048%,3,6-二氯水杨酸0.036%,甲苯0.062%,二甲苯0.024%,以上均为重量百分比。

[0129] 2)、步骤1)分层所得水层(酸性含钾废水)103升,通过泵顺流输送入XDA-1型大孔吸附树脂床(树脂填装量为1升),温度为室温,流速为1BV/h,通过树脂吸附回收麦草畏中间体2,5-二氯苯酚和3,6-二氯水杨酸,得102升预处理后的含钾废水II。

[0130] 吸附饱和的树脂,先用0.5倍柱体积(0.5升)的纯水洗涤,然后用2倍柱体积(2升)的氢氧化钾甲醇水溶液(氢氧化钾浓度为10%,甲醇:水=1:1的体积比)再生解析树脂,得2升解析液,减压(0.095MPa)浓缩后,得氢氧化钾、2,5-二氯苯酚钾和3,6-二氯水杨酸钾混合物146克。

[0131] 3)、往步骤2)所得预处理后的102升含钾废水II中加入100克日本武田制药EnviroChemical公司研制生产的shirasagi A活性炭,搅拌后,静置30分钟,然后进行真空过滤,并过孔径为1微米的保安过滤器,得102升脱色后含钾废水III,200克活性炭滤渣(含水率约50%)。

[0132] 4)、往步骤3)所得102升脱色后含钾废水III中加入浓度为48%(质量%)的氢氧化钾溶液(约100毫升),调节碱度,直至溶液pH为8.0,得102升碱性含钾废水IV;

[0133] 5)、步骤4)所得102升碱性含钾废水IV,加入100克日本武田制药EnviroChemical公司研制生产的shirasagi A活性炭,搅拌后,静置30分钟,然后进行真空过滤,除去甲苯、二甲苯、三乙胺等残余有机污染物。过滤的溶液再过孔径为1微米的保安过滤器,得除有机杂质后的102升含钾废水V,200克活性炭滤渣(含水率约50%)。

[0134] 6)、步骤5)所得除有机杂质后的102升含钾废水V,通过泵输送入HYC500螯合树脂床(树脂装填量为50毫升),通过离子交换除去碱性含钾废水V中的高价金属阳离子,温度为室温,流速为10BV/h,得102升精制后含钾废水VI。

[0135] 吸附饱和的HYC500螯合树脂,先用0.5倍柱体积(25毫升)的纯水洗洗,然后再用3倍柱体积(150毫升)的盐酸(浓度为7%,质量百分比)再生解析树脂,得0.15升解析液。0.15升HYC500螯合树脂解析液,加碳酸钠和氢氧化钠调节酸碱度,直到pH呈强碱性,将高价金属阳离子以碳酸盐或氢氧化物的形式沉淀下来,然后进行抽滤,滤渣作为危废(主是要因为含有铬、镍、镉和铅等有害重金属)进行处置,废水进入污水进行终端生化治理。

[0136] 7)、步骤6)所得102升精制后含钾废水VI,测定氯化钾浓度和其它杂质含量,精制后含钾废水VI分析结果如下:

[0137] 氯化钾21.21%(约272克/升),氯化钠0.15%,硫酸钾0.036%,钙<0.00001%,镁<0.00001%,铁<0.0001%,镍<0.00001%,镉<0.00001%,铅<0.00001%,2,5-二氯苯酚、3,6-二氯水杨酸、三乙胺、甲苯和二甲苯均未检测到,pH为9.02;

[0138] 作为含钾废水VII。

[0139] 8)、步骤7)所得102升的含钾废水VII,通过泵逆流输送入铵型001×7阳离子交换树脂床(树脂填装量为50升,温度为室温,流速为0.3BV/h)进行离子交换。待含钾废水VII全部离子交换完后,停止进含钾废水VII,切换阀门,改用软化水(不含钙、镁的工艺用水)顶流氯化铵(流速为0.5BV/h),直到洗涤液不含氯离子。交换过程中,得120升浓度为11.4%氯化铵溶液。

[0140] 备注说明:铵型就是001×7阳离子交换树脂上的铵离子饱和状态;以下类同;

[0141] 将135升浓度为18%(质量百分比)的碳酸氢铵溶液,通过泵顺流输送入钾型001×7阳离子交换树脂床(温度为室温,流速为0.5BV/h),进行钾和铵离子的交换,交换下来的钾离子跟碳酸氢根离子形成碳酸氢钾溶液。待135升浓度为18%(质量百分比)的碳酸氢铵达到离子交换完后,停止进碳酸氢铵,切换阀门,改用纯水(去离子水)顶流碳酸氢钾(流速为1BV/h),直到洗涤液不含碳酸氢钾为止,得150升离子交换溶液,含碳酸氢钾浓度为16%,碳酸氢铵浓度为2.5%。

[0142] 9)、步骤8)所得碳酸氢钾溶液(即,150升离子交换溶液,含碳酸氢钾浓度为16%,碳酸氢铵浓度为2.5%)和氯化铵溶液(即,120升浓度为11.4%氯化铵溶液),通过蒸发浓缩结晶,离心分离得碳酸氢钾湿品26.3公斤和氯化铵13.6公斤;

[0143] 10)、步骤9)所得碳酸氢钾湿品,通过高温煅烧(300℃)干燥,得碳酸钾成品17.6公斤。

[0144] 所得碳酸钾质量检测结果如下表6:

[0145] 表6

项目	质量指标	检测结果
[0146] 碳酸钾含量, %>	99.0	99.2
碳酸钠含量, %<	\	0.62
硫酸钾, % <	0.01	<0.008
氯化钾, % <	0.01	<0.010
铁, % <	0.001	<0.0001
水不溶物, % <	0.02	<0.002
[0147] 钙, % <	\	<0.0001
镁, % <	\	<0.0001
镍, % <	\	<0.0001
铅, % <	0.001	<0.0001
砷, % <	0.0002	<0.0001
外观	白色颗粒或粉末	白色颗粒

[0148] 上述“质量指标”是指GB1578-1992工业碳酸钾的优等品要求。

[0149] 对比例1、

[0150] 据相关文献报道的含钾废液处理,一般都是通过蒸发浓缩结晶,将含有机杂质的氯化钾从废水中提取出来,然后再通过高温煅烧,以除去回收氯化钾有机杂质。经高温煅烧后的氯化钾溶解于工艺用水中,加活性炭进行脱色,过滤得氯化钾溶液,最后再通过螯合树脂除去高价金属阳离子,得到符合离子交换法生产碳酸钾、碳酸氢钾或硝酸钾的氯化钾溶液。

[0151] 发明人采用三效真空连续蒸发,将本发明实施例1步骤1)所述的合成麦草畏所产生的含钾废水I进行蒸发浓缩,冷却后离心甩干。每生产回收1吨副产氯化钾,消耗蒸汽约2.8吨,电120千瓦时,直接折合成本为504元。

[0152] 因为上述回收的副产氯化钾含有大量的有机杂质,需要非常复杂的后处理,才能达到使用要求。

[0153] 发明人首先采用高温煅烧(600℃,1小时),直接电耗为300千瓦时/吨氯化钾,直接折合成本为210元/吨。高温煅烧法能耗非常高,而且对设备腐蚀严重,设备投资额大,运行非常不经济。

[0154] 煅烧后的回收副产氯化钾还需要按本发明所述的方法进行精制,才能达到离子交换法生产碳酸钾的要求。

[0155] 采用本发明所述的方法,处理成本和其它方法相比,每吨氯化钾起码要低700元。

[0156] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

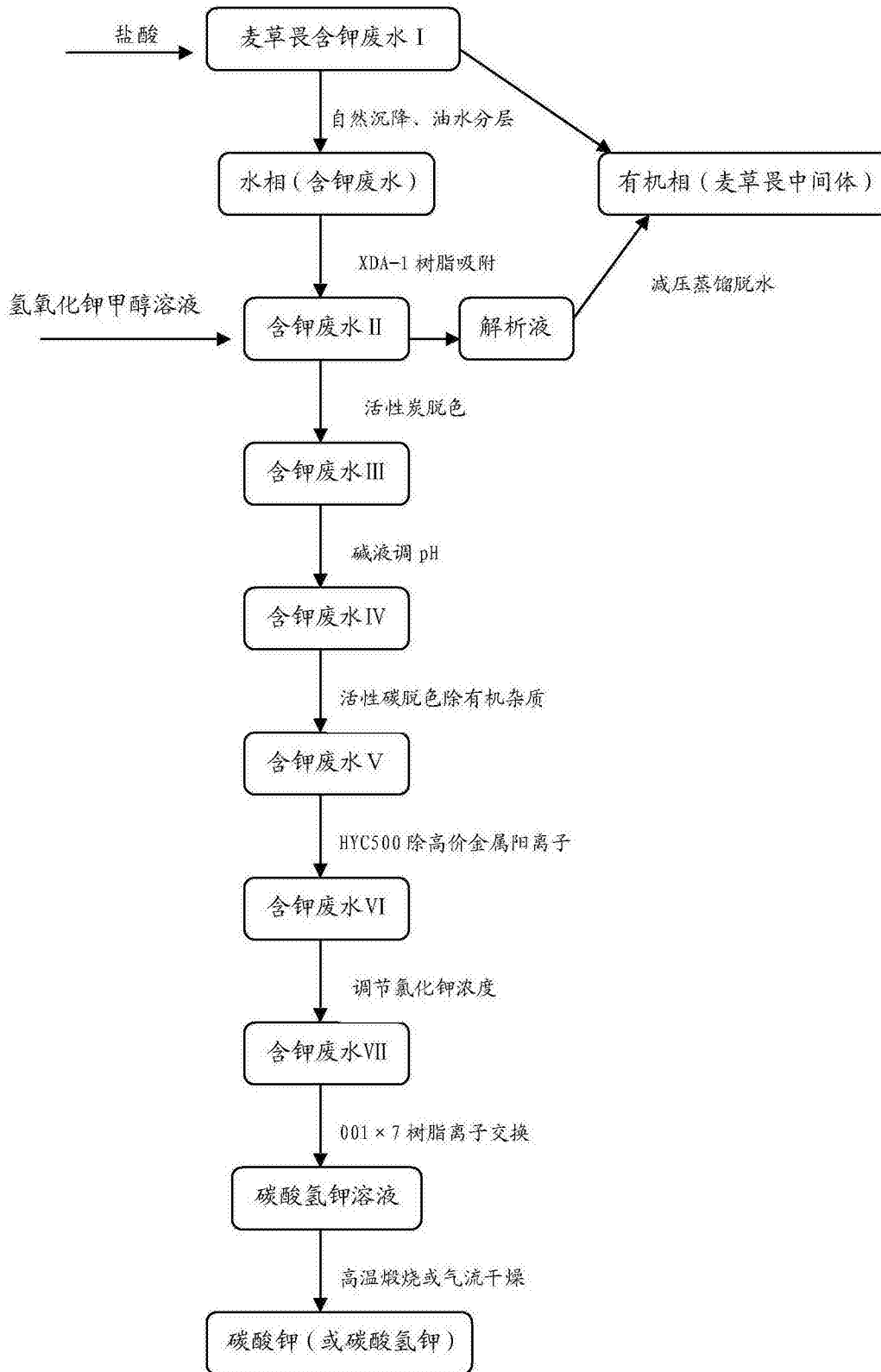


图1