

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103012474 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201210588242.8

C01B 25/41 (2006.01)

(22) 申请日 2012.12.31

(71) 申请人 浙江金帆达生化股份有限公司

地址 311500 浙江省杭州市桐庐县迎春南路
205 新青年广场

(72) 发明人 孔鑫明 蒲建国 周海杨 刘劭农
李斌 邓青松 程晨杰 李竞
钱文飞 熊齐春 汤晓娟 孙晓昂

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213

代理人 吴秉中

(51) Int. Cl.

C07F 9/38 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

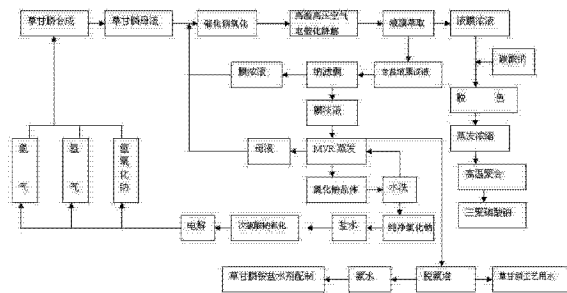
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种草甘膦循环生产方法

(57) 摘要

一种草甘膦循环生产方法,属于农药生产工艺技术领域。其具体步骤包括:以亚磷酸二甲酯为原料通过烷基酯法得到草甘膦和草甘膦母液;草甘膦母液经处理得到二级碱母液;二级碱母液经催化预氧化、高温高压空气电催化降解和液膜萃取,得到液膜浓液和含盐液膜淡液;液膜浓液经活性炭脱色、蒸发浓缩、高温聚合,得到三聚磷酸钠;含盐液膜淡液经纳滤膜过滤后,得到膜浓液与膜淡液;膜浓液回催化预氧化步骤进行回用;膜淡液进入 MVR 系统进行蒸发浓缩,得到氯化钠晶体、蒸馏水和母液;氯化钠晶体、蒸馏水和母液再分别利用。本发明降低了生产成本,提高了产品的利用率,降低了草甘膦生产工序中废液的排放,对环境友好,综合经济效益社会效益显著。



1. 一种草甘膦循环生产方法,其特征在于包括以下工艺步骤:
 - 1) 以亚磷酸二甲酯为原料通过烷基酯法得到草甘膦和草甘膦母液;
 - 2) 草甘膦母液用液碱中和,得到碱母液和三乙胺,碱母液通过精馏回收三乙胺后,得到二级碱母液;
 - 3) 调节二级碱母液 pH 值,然后依次通过催化预氧化、高温高压空气电催化降解和液膜萃取后,得到液膜浓液和含盐液膜淡液;
 - 4) 液膜浓液加纯碱,再经活性炭脱色、蒸发浓缩,浓缩结晶后,得到十二水磷酸三钠,十二水磷酸三钠经高温聚合,得到三聚磷酸钠;含盐液膜淡液经一至三级纳滤膜过滤后,得到膜浓液与膜淡液;
 - 5) 膜浓液回至步骤 3) 的催化预氧化步骤进行回用;膜淡液进入 MVR 系统进行蒸发浓缩,得到氯化钠晶体、蒸馏水和母液;
 - 6) 步骤 5) 得到的氯化钠晶体加去离子水清洗,得到纯净氯化钠晶体和清洗液,清洗液回 MVR 系统进行回用,纯净氯化钠晶体化成盐水,加入次氯酸钠进行氧化,得到的氧化后盐水,氧化后盐水全部或者部分用于电解,电解获得氢氧化钠溶液、氯气和氢气,其中氢氧化钠溶液和结晶得到的固体氢氧化钠可用于步骤 2) 的三乙胺回收工艺中,或氢氧化钠溶液用于中和烷基酯法生产工序中脱溶出来的稀甲醇,氯气和氢气合成盐酸后回用于草甘膦生产;
 - 7) 步骤 5) 得到的蒸馏水进入脱氨塔进行吹脱,得到 2 ~ 8% 氨水及氨氮含量小于 50 ~ 200mg/L 的贫氨水,氨水用于草甘膦铵盐水剂配制,贫氨水用于草甘膦生产过程中的工艺用水;
 - 8) 步骤 5) 得到的占总母液重量为 1 ~ 20% 的母液回至步骤 3) 的催化预氧化进行回用。
2. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 2) 中草甘膦母液用液碱中和使 pH 至达到 9 ~ 11。
3. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 2) 中得到的三乙胺加固体氢氧化钠脱水后回烷基酯法工序作为催化剂使用。
4. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 3) 中调节二级碱母液 pH 值至 3 ~ 9,优选为调节二级碱母液 pH 值至 5 ~ 7。
5. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 3) 中在二级碱母液中加入占二级碱母液重量 1 ~ 30% 的活性炭 - 二氧化钛催化剂及占二级碱母液重量 0.1 ~ 3% 浓度为 10 ~ 35% 的双氧水进行催化预氧化 10 ~ 120 分钟,优选为在二级碱母液中加入占二级碱母液重量 5 ~ 20% 的活性炭 - 二氧化钛催化剂及占二级碱母液重量 0.5 ~ 2% 浓度为 10 ~ 35% 的双氧水进行催化预氧化 50 ~ 100 分钟。
6. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 3) 中经催化预氧化后的二级碱母液在温度 150 ~ 250℃、压力 4 ~ 15Mpa、电压 15 ~ 400V 下进行高温高压空气电催化降解 60 ~ 180 分钟,优选为经催化预氧化后的二级碱母液在温度 180 ~ 230℃、压力 8 ~ 12Mpa、电压 40 ~ 250V 下进行高温高压空气电催化降解 100 ~ 140 分钟。
7. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 3) 中液膜萃取采用的萃取液为三辛胺、磷酸三丁酯、SPAN 80、单丁二酰胺、磺酸基络合剂、聚双丁二亚

酰胺、液体石蜡和磺化煤油中一种或一种以上的混合物。

8. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在於所述的步骤 4)中蒸发浓缩温度为 80 ~ 140 度,高温聚合温度为 300 ~ 1000 度,优选为蒸发浓缩温度为 100 ~ 120 度,高温聚合温度为 400 ~ 800 度。

9. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在於所述的步骤 4)中纳滤膜孔径 1 ~ 2nm,膜操作压力为 1 ~ 6Mpa。

10. 如权利要求 1 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在於所述的步骤 5) 中 MVR 系统进行蒸发浓缩条件为控制温度 80 ~ 110℃,压力 -0.04MPa ~ -0.1Mpa。

一种草甘膦循环生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于农药生产工艺技术领域,具体涉及一种草甘膦循环生产方法。

背景技术

[0002] 草甘膦为全球销量最大和增长速度最快的内吸收传导型除草剂,且伴随着草甘膦的转基因作物的研制成功并推广使用以及能源紧张导致生物燃料作物的播种及推广,为草甘膦的生产提供了新的机遇。

[0003] 草甘膦(glyphosate),化学名称为N-(膦羧甲基)甘氨酸,纯品为非挥发性白色固体,比重为0.5,大约在230℃左右熔化,并伴随分解,常温下在水中的溶解度只有1.2克,不溶于一般有机溶剂,其异丙胺盐完全溶解于水,不可燃、不爆炸,常温贮存稳定,对中碳钢、镀锌铁皮有腐蚀作用。草甘膦为内吸传导型广谱灭生性除草剂,主要抑制物体内烯醇丙酮基莽草素磷酸合成酶,从而抑制莽草素向苯丙氨酸、酪氨酸及色氨酸的转化,使蛋白质的合成受到干扰导致植物死亡。草甘膦是通过茎叶吸收后传导到植物各部位的,可防除单子叶和双子叶、一年生和多年生、草本和灌木等40多科的植物。草甘膦入土后很快与铁、铝等金属离子结合而失去活性,对土壤中潜藏的种子和土壤微生物无不良影响。

[0004] 草甘膦生产主要有两种合成方式,一是IDA法,即以二乙醇胺或氢氰酸为起始原料,美国孟山都等国外公司普遍采用该法;另一种为烷基酯法,国内大多数企业采用此法。烷基酯法草甘膦生产主要原料为多聚甲醛(甲醛)、氨基乙酸、亚磷酸二甲酯、三乙胺、甲醇、盐酸,其中多聚甲醛的解聚是以三乙胺为催化剂,经过解聚、加成、缩合、水解反应,然后脱除溶剂甲醇和过量盐酸后,草甘膦结晶析出,过滤洗涤,滤饼为草甘膦,滤液为草甘膦母液,此时的草甘膦母液中含有大量的三乙胺和盐酸,母液为强酸性,为了回收其中的三乙胺,向母液中加入氢氧化钠,调节pH值,使三乙胺分层进行回收,回收三乙胺后的母液,由于加入了氢氧化钠,生成了大量的氯化钠,母液中草甘膦含量约为0.5-3.0%。传统母液处理为蒸汽浓缩,能源消耗高,设备腐蚀严重,浓缩比低,其处理后的母液只能配制成低含量的10%草甘膦制剂,且水剂中氯化钠饱和,氯化钠长期施用造成土壤板结,分散性差,导致农作物减产。蒸汽浓缩处理得到的氯化钠因含量不高,处理成本大;用氨替代液碱中和母液回收三乙胺,虽解决了形成氯化钠盐造成的不利影响,但因氨碱性低,和三乙胺性质相近,相似相溶,导致回收率低,回收成本大;其他用部分或分步中和,过程复杂,收率和成本都不理想。这些方法均基本上实际生产中不再使用,现使用的主要方法有:纳滤膜处理方法如本发明人的发明专利ZL 200810121105.7;三乙胺萃取法如专利200910115525.9,只是将母液中的氯化钠含量降低,母液仍配制成水剂进行施用,未能从根本上解决草甘膦母液对环境的影响。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的在于设计提供一种草甘膦循环生产方法的技术方案。

[0006] 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于包括以下工艺步骤:

- 1) 以亚磷酸二甲酯为原料通过烷基酯法得到草甘膦和草甘膦母液；
- 2) 草甘膦母液用液碱中和, 得到碱母液和三乙胺, 碱母液通过精馏回收三乙胺后, 得到二级碱母液；
- 3) 调节二级碱母液 pH 值, 然后依次通过催化预氧化、高温高压空气电催化降解和液膜萃取后, 得到液膜浓液和含盐液膜淡液；
- 4) 液膜浓液加纯碱, 再经活性炭脱色、蒸发浓缩, 浓缩结晶后, 得到十二水磷酸三钠, 十二水磷酸三钠经高温聚合, 得到三聚磷酸钠；含盐液膜淡液经一至三级纳滤膜过滤后, 得到膜浓液与膜淡液；
- 5) 膜浓液回至步骤 3) 的催化预氧化步骤进行回用；膜淡液进入 MVR 系统进行蒸发浓缩, 得到氯化钠晶体、蒸馏水和母液；
- 6) 步骤 5) 得到的氯化钠晶体加去离子水清洗, 得到纯净氯化钠晶体和清洗液, 清洗液回 MVR 系统进行回用, 纯净氯化钠晶体化成盐水, 加入次氯酸钠进行氧化, 得到的氧化后盐水, 氧化后盐水全部或者部分用于电解, 电解获得氢氧化钠溶液、氯气和氢气, 其中氢氧化钠溶液和结晶得到的固体氢氧化钠可用于步骤 2) 的三乙胺回收工艺中, 或氢氧化钠溶液用于中和烷基酯法生产工序中脱溶出来的稀甲醇, 氯气和氢气合成盐酸回用于草甘膦生产；
- 7) 步骤 5) 得到的蒸馏水进入脱氨塔进行吹脱, 得到 2 ~ 8% 氨水及氨氮含量小于 50 ~ 200mg/L 的贫氨水, 氨水用于草甘膦铵盐水剂配制, 贫氨水用于草甘膦生产过程中的工艺用水；
- 8) 步骤 5) 得到的占总母液重量为 1 ~ 20% 的母液回至步骤 3) 的催化预氧化进行回用。

[0007] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 2) 中草甘膦母液用液碱中和使 pH 至达到 9 ~ 11。

[0008] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 2) 中得到的三乙胺加固体氢氧化钠脱水后回烷基酯法工序作为催化剂使用。

[0009] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 3) 中调节二级碱母液 pH 值至 3 ~ 9, 优选为调节二级碱母液 pH 值至 5 ~ 7。

[0010] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 3) 中在二级碱母液中加入占二级碱母液重量 1 ~ 30% 的活性炭 - 二氧化钛催化剂及占二级碱母液重量 0.1 ~ 3% 浓度为 10 ~ 35% 的双氧水进行催化预氧化 10 ~ 120 分钟, 优选为在二级碱母液中加入占二级碱母液重量 5 ~ 20% 的活性炭 - 二氧化钛催化剂及占二级碱母液重量 0.5 ~ 2% 浓度为 10 ~ 35% 的双氧水进行催化预氧化 50 ~ 100 分钟。

[0011] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 3) 中经催化预氧化后的二级碱母液在温度 150 ~ 250℃、压力 4 ~ 15Mpa、电压 15 ~ 400V 下进行高温高压空气电催化降解 60 ~ 180 分钟, 优选为经催化预氧化后的二级碱母液在温度 180 ~ 230℃、压力 8 ~ 12Mpa、电压 40 ~ 250V 下进行高温高压空气电催化降解 100 ~ 140 分钟。

[0012] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 3) 中液膜萃取采用的萃取液为三辛胺、磷酸三丁酯、SPAN 80、单丁二酰胺、磺酸基络合剂、聚双丁二亚酰胺、液体石蜡和磺化煤油中一种或一种以上的混合物。

[0013] 所述的一种草甘膦循环生产方法, 其特征在于所述的步骤 4) 中蒸发浓缩温度为

80 ~ 140 度,高温聚合温度为 300 ~ 1000 度,优选为蒸发浓缩温度为 100 ~ 120 度,高温聚合温度为 400 ~ 800 度。

[0014] 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 4) 中纳滤膜孔径 1 ~ 2nm,膜操作压力为 1 ~ 6Mpa。

[0015] 所述的一种草甘膦循环生产方法,其特征在于所述的步骤 5) 中 MVR 系统进行蒸发浓缩条件为控制温度 80 ~ 110℃,压力 -0.04MPa ~ -0.1Mpa。

[0016] 上述的一种草甘膦循环生产方法,设计合理,碱母液中氯化钠及其中的磷酸盐完全分解以获得产品的方式完全去除,不仅彻底解决母液对土壤的影响,而且得到产品,产生相应的经济效益;选用先进的 MVR 蒸发浓缩技术处理除磷后的母液,得到的盐可用于离子膜碱生产,减少了环境污染,蒸发能耗降低,为良好的节能减热得排技术;MVR 蒸发浓缩得到的氨水可用于草甘膦制剂生产,降低制剂生产成本,得到的贫氨水用做草甘膦工艺用水,做到无废水排放。综上所述,本发明达到了以下优点:降低了生产成本,提高了产品的利用率,降低了草甘膦生产工序中废液的排放,对环境友好,综合经济效益社会效益显著。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明的生产工艺图。

具体实施方式

[0018] 以下结合说明书附图来进一步说明本发明。

[0019] 实施例 1

如图所示,一种草甘膦循环生产方法具体包括以下工艺步骤:

- 1) 氯气和黄磷生产三氯化磷;
- 2) 三氯化磷和甲醇反应生成亚磷酸二甲酯;
- 3) 以亚磷酸二甲酯为原料通过烷基酯法得到草甘膦和草甘膦母液;

4) 草甘膦母液用液碱中和,使其 PH 值为 9,下层为碱母液,上层三乙胺分离出,碱母液再通过精馏回收三乙胺,回收的三乙胺加固体氢氧化钠脱水后回烷基酯法生产工序作为催化剂使用,分离三乙胺后得到二级碱母液 1000kg;

5) 二级碱母液调 pH 值至 6, 再在二级碱母液中加入 10kg 的活性炭 - 二氧化钛催化剂(活性炭:二氧化钛的重量比为 1:1) 和 1kg 浓度为 35% 的双氧水进行催化预氧化 100 分钟,然后在温度 150℃、压力 4Mpa、电压 15V 下通入空气进行有机物的催化降解 120 分钟,经降解后,废水中含磷化合物转化为无机正磷酸,有机物绝大部分被转化为二氧化碳和水;降解后废水经换热降至室温后,进行液膜萃取,在萃取槽内进行萃取脱磷操作,在萃取槽内加入萃取液(三辛胺、磷酸三丁酯、SPAN 80、单丁二酰胺、磺酸基络合剂、聚双丁二亚酰胺、液体石蜡和磺化煤油中一种或一种以上的混合物),和降解废水混合搅拌后,分层,上层萃取液分流到萃取液分离槽内,得到液膜浓液,下层脱磷后的废水,即为含盐液淡液;

6) 液膜浓液加纯碱,再经活性炭脱色、温度 80℃ 下蒸发浓缩,得到十二水磷酸三钠,十二水磷酸三钠经 400℃ 高温聚合,得到三聚磷酸钠;含盐液膜淡液经一至三级纳滤膜过滤后,纳滤膜的孔径为 1nm,操作压力为 1Mpa,得到膜浓液与膜淡液,其中膜淡液为 1020kg,含盐量为 14%;

7) 膜浓液回前催化预氧化步骤;膜淡液(氯化钠含量 14%, 氨氮 2000mg/L, 总磷 100mg/L, COD1000mg/L) 进入 MVR 系统进行蒸发浓缩, MVR 系统在温度 100℃, 压力 -0.08Mpa 蒸发浓缩, 得到氯化钠晶体、蒸馏水和母液;

8) 步骤 7) 得到的氯化钠晶体加去离子水清洗, 得到纯净氯化钠晶体 120kg 和清洗液, 清洗液回 MVR 系统进行回用, 纯净氯化钠晶体化成盐水, 加入次氯酸钠进行氧化, 得到的氧化后盐水(总磷小于 20 mg/L、总氮小于 30 mg/L、TOC 小于 100 mg/L、COD 小于 3000 mg/L), 氧化后盐水全部或者部分用于电解, 电解获得氢氧化钠溶液、氯气和氢气, 其中氢氧化钠溶液和结晶得到的固体氢氧化钠可用于步骤 4) 的三乙胺回收工艺中, 或氢氧化钠溶液用于中和烷基酯法生产工序中脱溶出来的稀甲醇, 氯气和氢气合成盐酸回用于草甘膦生产;

9) 步骤 7) 得到的蒸馏水(氨氮 2000mg/L, 氯化钠含量小于 0.5%) 进入脱氨塔进行吹脱, 得到 5% 氨水及氨氮含量为 50mg/L 的贫氨水, 氨水用于草甘膦铵盐水剂配制, 贫氨水用于草甘膦生产过程中的工艺用水; 脱氨塔如用氯甲烷干燥用废硫酸吸收, 则得到的是硫酸铵溶液和贫氨水;

8) 步骤 7) 得到的占总母液重量为 1% 的母液回至步骤 5) 的电催化触发进行回用。

[0020] 实施例 2

如图所示, 一种草甘膦循环生产方法具体包括以下工艺步骤:

1) 氯气和黄磷生产三氯化磷;

2) 三氯化磷和甲醇反应生成亚磷酸二甲酯;

3) 以亚磷酸二甲酯为原料通过烷基酯法得到草甘膦和草甘膦母液;

4) 草甘膦母液用液碱中和, 使其 PH 值为 10, 下层为碱母液, 上层三乙胺分离出, 碱母液再通过精馏回收三乙胺, 回收的三乙胺加固体氢氧化钠脱水后回烷基酯法生产工序作为催化剂使用, 分离三乙胺后得到二级碱母液 1000kg;

5) 二级碱母液调 pH 值至 3, 再在二级碱母中加入 200kg 的活性炭-二氧化钛催化剂(活性炭:二氧化钛重量比为 1:2)和 10kg 浓度为 10% 的双氧水进行催化预氧化 10 分钟, 然后在温度 180℃、压力 12Mpa、电压 120V 下通入空气进行有机物的催化降解 60 分钟, 经降解后, 废水中含磷化合物转化为无机正磷酸, 有机物绝大部分被转化为二氧化碳和水; 降解后废水经换热降至室温后, 进行液膜萃取, 在萃取槽内进行萃取脱磷操作, 在萃取槽内加入萃取液(三辛胺、磷酸三丁酯、SPAN 80、单丁二酰胺、磺酸基络合剂、聚双丁二亚酰胺、液体石蜡和磺化煤油中一种或一种以上的混合物), 和降解废水混合搅拌后, 分层, 上层萃取液分流到萃取液分离槽内, 得到液膜浓液, 下层脱磷后的废水, 即为含盐液淡液;

6) 液膜浓液加纯碱, 再经活性碳脱色、温度 120℃ 下蒸发浓缩, 得到十二水磷酸三钠, 十二水磷酸三钠经 500℃ 高温聚合, 得到三聚磷酸钠; 含盐液膜淡液经一至三级纳滤膜过滤后, 纳滤膜孔径为 2nm, 操作压力为 2Mpa, 得到膜浓液与膜淡液, 其中膜淡液为 1020kg, 含盐量为 14%;

7) 膜浓液回前催化预氧化步骤;膜淡液(氯化钠含量 14%, 氨氮 4000mg/L, 总磷 200mg/L, COD3000mg/L) 进入 MVR 系统在温度 80℃, 压力 -0.04Mpa 下蒸发浓缩, 得到氯化钠晶体、蒸馏水和母液;

8) 步骤 7) 得到的氯化钠晶体加去离子水清洗, 得到纯净氯化钠晶体 140kg 和清洗液, 清洗液回 MVR 系统进行回用, 纯净氯化钠晶体化成盐水, 加入次氯酸钠进行氧化, 得到的氧

化后盐水(总磷小于 20 mg/L、总氮小于 30 mg/L、TOC 小于 100 mg/L、COD 小于 3000 mg/L), 氧化后盐水全部或者部分用于电解, 电解获得氢氧化钠溶液、氯气和氢气, 其中氢氧化钠溶液和结晶得到的固体氢氧化钠可用于步骤 4) 的三乙胺回收工艺中, 或氢氧化钠溶液用于中和烷基酯法生产工序中脱溶出来的稀甲醇, 氯气和氢气合成盐酸回用于草甘膦生产;

9) 步骤 7) 得到的蒸馏水(氨氮 4000mg/L, 氯化钠含量小于 0.5%) 进入脱氨塔进行吹脱, 得到 5% 氨水及氨氮含量为 50mg/L 的贫氨水, 氨水用于草甘膦铵盐水剂配制, 贫氨水用于草甘膦生产过程中的工艺用水; 脱氨塔如用氯甲烷干燥用废硫酸吸收, 则得到的是硫酸铵溶液和贫氨水;

8) 步骤 7) 得到的占总母液重量为 5% 的母液回至步骤 5) 的电催化触发进行回用。

[0021] 实施例 3

如图所示, 一种草甘膦循环生产方法具体包括以下工艺步骤:

1) 氯气和黄磷生产三氯化磷;

2) 三氯化磷和甲醇反应生成亚磷酸二甲酯;

3) 以亚磷酸二甲酯为原料通过烷基酯法得到草甘膦和草甘膦母液;

4) 草甘膦母液用液碱中和, 使其 PH 值为 11, 下层为碱母液, 上层三乙胺分离出, 碱母液再通过精馏回收三乙胺, 回收的三乙胺加固体氢氧化钠脱水后回烷基酯法生产工序作为催化剂使用, 分离三乙胺后得到二级碱母液 1000kg;

5) 二级碱母液调 pH 值至 9, 再在二级碱母中加入 300kg 的活性炭-二氧化钛催化剂(活性炭:二氧化钛重量比为 2:1) 和 30kg 浓度为 20% 的双氧水进行催化预氧化 120 分钟, 然后在温度 250°C、压力 40Mpa、电压 250V 下通入空气进行有机物的催化降解 180 分钟, 经降解后, 废水中含磷化合物转化为无机正磷酸, 有机物绝大部分被转化为二氧化碳和水; 降解后废水经换热降至室温后, 进行液膜萃取, 在萃取槽内进行萃取脱磷操作, 在萃取槽内加入萃取液(三辛胺、磷酸三丁酯、SPAN 80、单丁二酰胺、磺酸基络合剂、聚双丁二亚酰胺、液体石蜡和磺化煤油中一种或一种以上的混合物), 和降解废水混合搅拌后, 分层, 上层萃取液分流到萃取液分离槽内, 得到液膜浓液, 下层脱磷后的废水, 即为含盐液淡液;

6) 液膜浓液加纯碱, 再经活性炭脱色、温度 140°C 下蒸发浓缩, 得到十二水磷酸三钠, 十二水磷酸三钠经 800°C 高温聚合, 得到三聚磷酸钠; 含盐液膜淡液经一至三级纳滤膜过滤后, 纳滤膜孔径 1.5nm, 操作压力为 6Mpa, 得到膜浓液与膜淡液, 其中膜淡液为 1020kg, 含盐量为 14%;

7) 膜浓液回前催化预氧化步骤; 膜淡液(氯化钠含量 14%, 氨氮 4000mg/L, 总磷 200mg/L, COD3000mg/L) 进入 MVR 系统在温度 110°C、压力 -0.1Mpa 下进行蒸发浓缩, 得到氯化钠晶体、蒸馏水和母液;

8) 步骤 7) 得到的氯化钠晶体加去离子水清洗, 得到纯净氯化钠晶体 140kg 和清洗液, 清洗液回 MVR 系统进行回用, 纯净氯化钠晶体化成盐水, 加入次氯酸钠进行氧化, 得到的氧化后盐水(总磷小于 20 mg/L、总氮小于 30 mg/L、TOC 小于 100 mg/L、COD 小于 3000 mg/L), 氧化后盐水全部或者部分用于电解, 电解获得氢氧化钠溶液、氯气和氢气, 其中氢氧化钠溶液和结晶得到的固体氢氧化钠可用于步骤 4) 的三乙胺回收工艺中, 或氢氧化钠溶液用于中和烷基酯法生产工序中脱溶出来的稀甲醇, 氯气和氢气合成盐酸回用于草甘膦生产;

9) 步骤 7) 得到的蒸馏水(氨氮 4000mg/L, 氯化钠含量小于 0.5%) 进入脱氨塔进行吹脱,

得到 5% 氨水及氨氮含量为 50mg/L 的贫氨水, 氨水用于草甘膦铵盐水剂配制, 贫氨水用于草甘膦生产过程中的工艺用水; 脱氨塔如用氯甲烷干燥用废硫酸吸收, 则得到的是硫酸铵溶液和贫氨水;

8) 步骤 7) 得到的占总母液重量为 20% 的母液回至步骤 5) 的电催化触发进行回用。

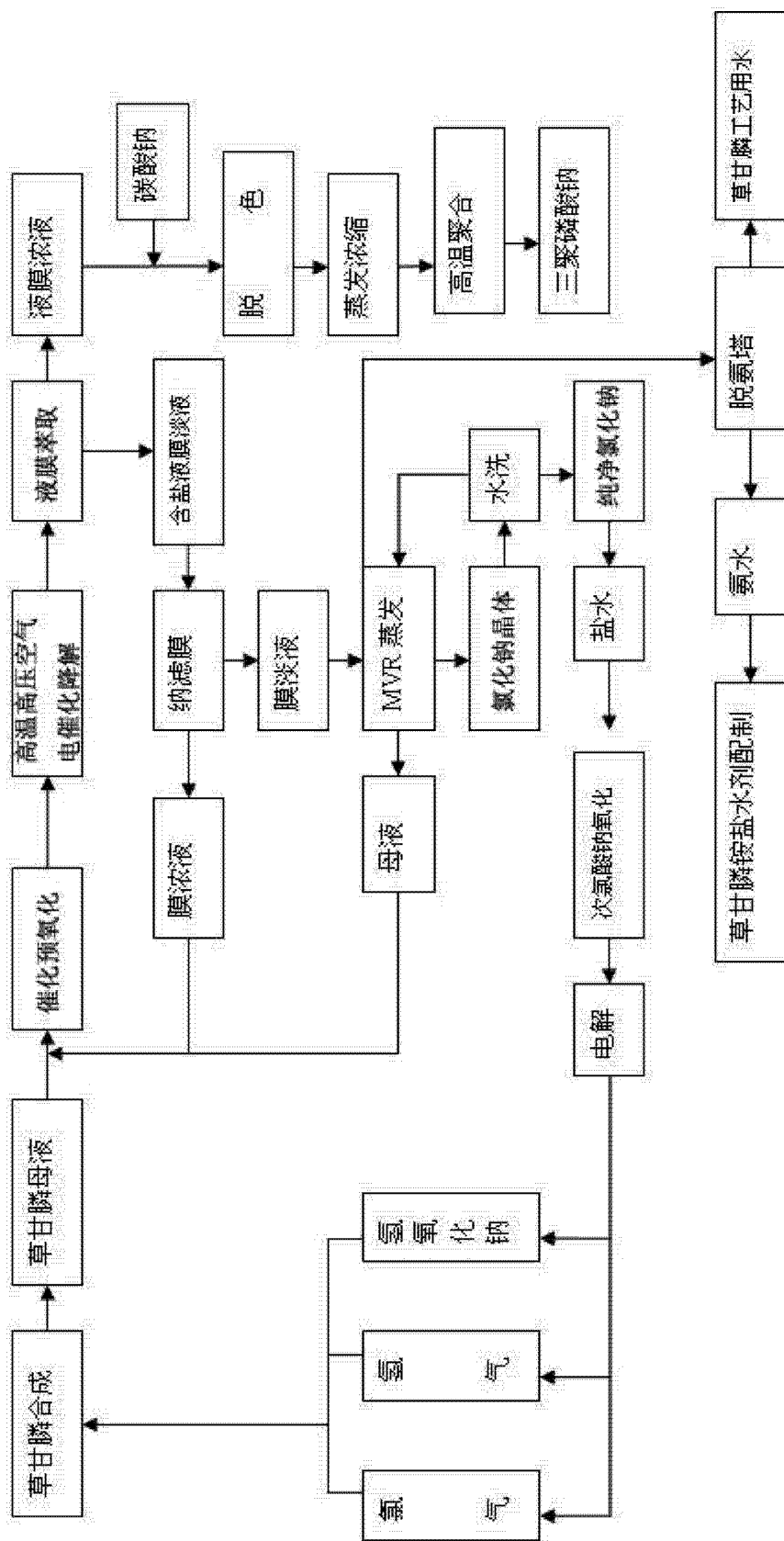


图 1