



移动扫码阅读

王金玲,伍立波,王吴健,等. 亚临界水氧化技术处理草甘膦母液的应用研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(3):51-55.

WAN Jinling, WU Libo, WANG Wujian, et al. Engineering application research of subcritical water oxidation for glyphosate wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(3):51-55.

亚临界水氧化技术处理草甘膦母液的应用研究

王金玲¹, 伍立波², 王吴健³, 王军良¹

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310023; 2. 杭州深瑞水务有限公司, 浙江 杭州 310011;
3. 浙江大工检测研究有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要:以亚临界水氧化为核心, 结合膜分离、蒸发结晶等技术处理草甘膦母液。与传统处理工艺相比, 该工艺处理过程高效、不产生二次污染物, 同时又能够回收价值副产品。某草甘膦企业以该技术处理 1 800 m³/d 的草甘膦母液, 工程运行结果表明: 整体工艺运行稳定, 盐份均实现资源化, COD 去除率达 93% 以上, 磷回收率达 99% 以上, 处理后废水进入生化系统最终达标排放。经核算, 工程运行成本为 177.3 元/t, 考虑磷回收价值 467.2 元/t, 处理母液可增收 289.9 元/t, 表明亚临界水氧化技术处理草甘膦母液具有显著的经济效益和环境效益。

关键词:草甘膦母液; 亚临界水氧化; 含磷废水; 资源化

中图分类号: X786

文献标识码: A

文章编号: 1006-8579(2022)03-0051-05

Engineering application research of subcritical water oxidation for glyphosate wastewater

WAN Jinling¹, WU Libo², WANG Wujian³, WANG Junliang¹

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Hangzhou Sunrise Co., Ltd., Hangzhou 310011, China; 3. Zhejiang Dagong Detection Research Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: Subcritical water oxidation coupled with membrane, crystallization and other technical units were used to treat glyphosate wastewater. Compared with traditional treatment processes, this new treatment process has high efficiency, produces no secondary pollutants, and recovers valuable by-products. A glyphosate enterprise used this process to treat 1 800 m³/d glyphosate wastewater. The operation results shows that the overall process is stable, and the salt can be recycled as a resource. The COD removal rate is over 93%, and the phosphorus recovery rate reaches 99%. The treated wastewater can enter a biochemical system to meet the relevant standards and discharged finally. The operating cost of the project is 177.3 yuan/t. Considering the phosphorus recovery value which is 467.2 yuan/t, the treatment process can increase the income by 289.9 yuan/t, which proves that treating the glyphosate wastewater with subcritical water oxidation technology has significant economic and environmental benefits.

Key Words: Glyphosate wastewater; Subcritical water oxidation; Phosphorus-containing wastewater; Resourcization

0 引言

草甘膦(N-膦酸甲基)甘氨酸是由美国孟山

都公司开发的有机磷除草剂。草甘膦相对于有机氯类的除草剂, 具有高效低毒的特点。随着农业的发展, 草甘膦应用越来越广泛, 是使用量最高的

农药品种之一。中国是世界上最大的草甘膦生产国和出口国。近年来,随着环保管理要求日益趋严,我国草甘膦产能有所缩减,数家无法达到环保标准的中小生产企业被迫退出,到2020年草甘膦的生产企业只剩下10家,产能在67万t/a左右,出口量约为20万t^[1]。在生产草甘膦的过程中,会产生大量的高浓度难处理的草甘膦母液,年产生量达353万t,其中产量占比约70%的甘氨酸法制草甘膦,每吨产品产生约5.2t母液;IDA(亚氨基二乙酸)法生产的草甘膦,每吨产品产生约5.4t的母液^[1]。

目前草甘膦母液常规的处理方法包括膜法、焚烧法和高级氧化法等。膜处理技术是先将母液中的无机盐等分离去除,再采用膜浓缩得到草甘膦含量较高的膜浓液,从而回收草甘膦。膜透处理后淡液仍含有较高浓度的有机物和氯化钠,需进一步处理。在应用过程中,膜污染严重,膜寿命只有设计寿命的1/3^[2-3]。焚烧技术是采用焚烧处理草甘膦母液并产出高浓度焦磷酸钠的方法。罗秀朋等^[7]建立的焚烧中试装置运行良好,但是焚烧前需将草甘膦废水浓缩至固含量75%~82%,氯离子含量降低至1.6%~3.5%,预处理过程繁杂且难度较高。高级氧化中的化学氧化法主要采用次氯酸钠氧化法以及芬顿氧化法处理。李永峰^[4]、杨帆^[5]等采用次氯酸钠氧化草甘膦母液,再采用沉淀剂将磷元素以磷酸铵镁或磷酸铁沉淀,磷回收率超过99%,但每吨水次氯酸钠加药费用超过700元。采用芬顿方法处理草甘膦母液^[6-10],总磷去除率超过80%,但双氧水成本及污泥处理费用均较高。高级氧化中的湿式氧化或催化湿式氧化处理草甘膦母液是目前的研究热点^[11-14],在加入30%双氧水、温度125℃情况下,有机磷矿化率达到96%,去除效果较好,然而加入大量氧化剂大大提高了处理成本。

亚临界水氧化技术^[15]是在一定温度(200~320℃)、压强(4~20MPa)条件下,利用空气中的氧气对有机物进行氧化,使得有机物氧化分解成CO₂、H₂O,同时将磷等元素矿化为磷酸盐等的过程。亚临界水氧化技术氧化效率高,不需要额外的氧化剂和催化剂,氧化过程产生的热量可回用,总运行费用低。

草甘膦生产原料——磷矿石,其成矿条件极其复杂,是一种不可再生的矿产资源。含磷的农药或磷肥使用后就分散到自然界中,无法回收循环^[16]。因此,对草甘膦母液中的磷资源进行回收,长远来看具有较大的社会意义。

1 草甘膦母液主要成分

1.1 甘氨酸法草甘膦母液主要成分

甘氨酸法草甘膦以甘氨酸、亚磷酸二甲酯、多聚甲醛为原料,以三乙胺为催化剂,以甲醇为溶剂,通过加聚、加成、缩合、水解等过程而得。母液中含有草甘膦、增甘磷、甲基草甘膦、亚磷酸盐、氯化钠等杂质如表1所示,盐含量高,无法直接被生化处理^[17]。

表1 甘氨酸法草甘膦母液成分一览表

Table 1 Composition list of glyphosate wastewater by glycine method

序号	组分	浓度/%
1	草甘膦钠盐	1.0~2.0
2	增甘磷钠盐	2.0~4.0
3	亚磷酸钠盐	1.0~2.0
4	甲基草甘膦酸钠盐	0.3~2.0
5	羟甲基磷酸钠盐	1.0~3.0
6	氯化钠	15.0~17.0
7	水	70.0~79.7

1.2 IDA法草甘膦母液主要成分

IDA法根据合成亚氨基二乙酸的原料不同可分为氯乙酸法、氢氰酸法、二乙醇胺法、羟基乙氰法等。其中氢氰酸法以氢氰酸、甲醛、六亚甲基四胺(乌洛托品)为原料缩合制得亚氨基二乙腈,随后亚氨基二乙腈在碱性条件下水解产生亚氨基二乙酸盐,酸化后制得亚氨基二乙酸,亚氨基二乙酸与甲醛、亚磷酸在盐酸作用下缩合得到该工艺重要的中间产物双甘膦,双甘膦空气催化氧化得到草甘膦。母液中含有大量草甘膦、双甘膦以及甲醛等,如表2所示^[18]。

表2 IDA法草甘膦母液得成分一览表

Table 2 Composition list of glyphosate wastewater by IDA method

序号	组分	浓度/%
1	草甘膦钠盐	0.8~1.5
2	双甘膦	0.5~1.0
3	甲醛	0.8~4.0
4	水	97.9~93.5

2 工程应用实例

2.1 工程概况

2.1.1 项目情况

湖北某公司专业生产农药和化肥,其采用甘氨酸法生产的草甘膦年产量为16万t,每天产生草甘膦母液约1800m³。2013年设计建设了以采用亚临界

水氧化技术为核心 1 800 m³/d(单套 100 m³/d 亚临界水氧化装置,共 18 套)的母液处理装置。

2.1.2 废水来源

项目草甘膦母液来自于甘氨酸法生产过程中产生的母液,母液中含有 10%左右的有机磷杂质以及 12%的氯化钠。传统方法是添加草甘膦,配成 10%的水剂出售。水剂由于含有较高的钠盐,进入土地容易导致土壤盐碱化,国家规定 2011 年起停止销售此水剂,因此母液处理成为了草甘膦

生产企业的难题。此母液企业一般采用蒸发浓缩后焚烧,因有机物浓度高,蒸发难度大,焚烧工艺运行费用超过 1 000 元/t,企业难以承受。亚临界水氧化技术以其氧化效率高、工艺流程简单、运行费用低并且可回收磷实现资源化等优势,得到企业认可并实际应用。

2.1.3 工艺流程

亚临界水氧化技术处理草甘膦母液的工艺流程见图 1。

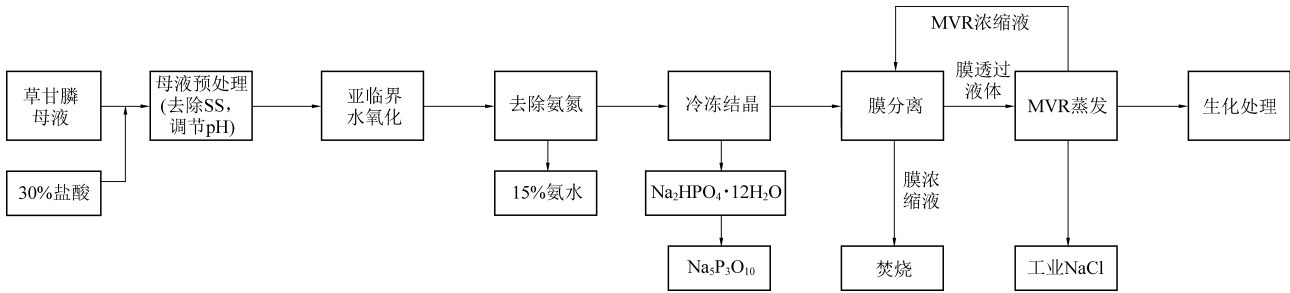


图 1 工艺流程框图

Fig.1 Process flow diagram

草甘膦母液经过调质(调节 pH, 去除 SS)后先经过亚临界水氧化反应,将有机物进行降解(将有机磷矿化为无机磷),氧化的氧化液通过蒸氨工艺,回收 15%的氨水产品。除氨后的母液经过冷冻结晶后提取十二水磷酸氢二钠产品,十二水磷酸氢二钠经过反应后可制取三聚磷酸钠。结晶后的母液通过膜进行浓缩和分离,约占总量 10%的膜浓水去焚烧,制取焦磷酸钠。膜淡液为氯化钠溶液,经过机械蒸汽再压缩蒸发(MVR 蒸发)后回收氯化钠,经过洗涤静置后可作为氯碱工业原料。MVR 蒸

发冷凝液纳入企业废水生化处理系统。MVR 浓缩液还有一定的磷,回膜浓缩处理继续回收。

2.1.4 项目规模及设计指标

目前正常运行的单套处理装置处理规模为 100 m³/d,共 18 套,处理草甘膦母液 1 800 m³/d,配套磷酸氢二钠结晶及分离装置(含冷冻),合计 2 000 m³/d 的 4 套膜分离装置,蒸发量为单套 600 m³/d 的 2 套 MVR 浓缩及分离氯化钠装置,150 m³/d 焚烧装置等配套公用工程。各单元处理规模及进出水水质见表 3。

表 3 各单元处理规模及进出水水质

Table 3 Treatment scale and influent/effluent water quality of each unit

序号	单元	规模/(m ³ ·d ⁻¹)	设计进水	设计出水	技术指标
1	母液预处理单元	1 800	COD:600 00 mg/L	COD:60 000 mg/L	pH 调节至 9~10 颗粒去除精度 20 μm
			氨氮:3 000~4 000 mg/L	氨氮:3 000~4 000 mg/L	
			总磷:25 000 mg/L	总磷:25 000 mg/L	
			氯化钠:12%	氯化钠:12%	
2	亚临界水氧化单元	1 800	pH:11~12	pH:9.5	COD 去除率≥85% 有机磷矿化率≥90%
			COD:60 000 mg/L	COD:9 000 mg/L	
			氨氮:3 000~4000 mg/L	氨氮:3 000~4 000 mg/L	
			总磷:25 000 mg/L	总磷:25 000 mg/L	
3	去除氨氮单元	1 800	氯化钠:12%	氯化钠:12%	氨氮≤100 mg/L 回收氨水≥15%
			pH:9.5	pH:7	
			COD:9 000 mg/L	COD: 9000 mg/L	
			氨氮:3 000~4 000 mg/L	氨氮:100 mg/L	
			总磷:25 000 mg/L	总磷:25 000 mg/L	
			氯化钠:12%	氯化钠:12%	
			pH:7	pH:7	

续表

序号	单元	规模 m ³ /d	设计进水	设计出水	技术指标	
4	结晶单元	1 800	COD:9000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:25 000 mg/L 氯化钠:12% pH:7	COD:9 000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:5 000 mg/L 氯化钠:12% pH:7	回收磷酸盐 (以十二水磷酸氢二钠)	
5	膜处理单元	2 000	COD:9 000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:5 000 mg/L 氯化钠:12% pH:7	膜浓水 COD:9 000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:15 000 mg/L 氯化钠:12% pH:8	膜产水 COD:9 000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:300 mg/L 氯化钠:12% pH:8	总磷的脱除率≥90%
6	焚烧	150	COD:9 000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:15 000 mg/L 氯化钠:12% pH:8	—	产出焦磷酸钠	
7	MVR 蒸发	1 200	COD:9 000 mg/L 氨氮:100 mg/L 总磷:300 mg/L 氯化钠:12% pH:8	—	产出氯化钠	

2.1.5 设备材质

草甘膦母液中含有高浓度的 Cl⁻, 经过亚临界水氧化后 pH 下降, 在亚临界水氧化条件(>200 °C 条件下)下更容易腐蚀。因此, 在解决腐蚀问题上, 选择高耐腐蚀性的钛材设备。

2.2 运行情况

2.2.1 项目实际运行情况

亚临界水氧化操作条件为温度 265~290 °C, 压强 4.5~7.0 MPa。装置已连续运行 9 年, 运行情况如表 4、表 5 所示。

表 4 项目实际运行进出水水质指标

Table 4 Index of influent/effluent water quality in actual operation of the project

序号	检测项目	亚临界水氧化进水	亚临界水氧化出水	生化进水
1	pH	9.33~9.87	7.31~7.49	6.82~7.12
2	COD	(5.41~5.69)×10 ⁴	(4.32~4.78)×10 ³	(3.43~3.82)×10 ³
3	总磷	(2.55~2.65)×10 ⁴	(2.49~2.55)×10 ⁴	5.01~5.15
4	磷酸盐(以 P 计算)	(2.04~8.94)×10 ³	(2.29~2.53)×10 ⁴	—
5	总氯	(7.37~7.65)×10 ⁴	(7.40~7.66)×10 ⁴	152~243

表 5 去除效率表

Table 5 Removing efficiency

序号	检测项目	亚临界水氧化处理效率/%	进生化前总处理效率/%
1	COD	92.01~92.41	93.28~93.65
2	有机磷	91.48~98.86	—
3	总磷	—	≥99.99

2.2.2 回收物质品质

回收的磷酸氢二钠等产品均能满足相关工业产品指标要求, 具体见表 6。

2.2.3 运行费用

项目运行过程中主要是动力设备所需要的电费, 清洗使用的药剂费, 蒸发所需要的蒸汽以及其他费用, 详细运行费用如表 7 所示。

2.2.4 回收磷酸盐等副产产值

项目回收磷酸氢二钠盐, 15% 氨水以及氯化钠盐, 资源化回收产品合计 488.73 t/d, 详细效益分析如表 8 所示。

2.3 亚临界水氧化工艺优势与不足

亚临界水氧化工艺的优势是工艺为连续稳定

表 6 资源化回收物质及品质

Table 6 Material and quality of resource recovery

序号	名称	品质
1	磷酸氢二钠	磷酸氢二钠(以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 计)含量 $\geq 90\%$, 氯含量 $\leq 0.5\%$, 硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)含量 $\leq 0.8\%$ (满足企业标准-混合磷酸钠(QYRHB001—2013))
2	氨水	满足工业氨水标准 HG 1-88-81 浓度 15%
3	氯化钠	满足工业盐标准 GB/T 5462—2013

表 7 运行费用明细表

Table 7 Operating expense schedule

序号	项目	运行费用(元/t 废水)
1	电费	109.53
2	药剂	1.50
3	蒸汽	16.67
4	填料更换	8.00
5	膜更换	5.00
6	循环水	3.20
7	运输	23.58
8	产品包装	8.66
9	其他	1.16
10	合计	177.30

表 8 效益分析

Table 8 Economic analysis

序号	物质名称	单价/ (元/t)	产量/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	吨水效益/ (元/t 废水)
1	磷酸氢二钠 (以二水磷酸氢二钠计)	3 300	236.73	434.00
2	氨水	460	36	9.20
3	氯化钠	200	216	24.00
	小计	—	—	467.20

处理,无需设置大的中间储罐/储池,占地面积小;母液中 P、N、Cl 等元素以磷酸钠、氨水、氯化钠的无机物形式回收,可实现资源化处理;工艺清洁,无二次污染无产生,运行费用低,考虑回收无机盐的经济效益,工程还能实现盈利。不足之处在于项目处理量较大,而单套规模较小,套数较多;项目副产的氯化钠如进氯碱工艺,还需要进一步精制;焚烧工艺中,因膜浓缩液还含有较高氯化钠,在焚烧炉中会出现盐沉积,需要定期清理。

3 结论与展望

以亚临界水氧化为核心工艺,耦合膜、结晶工艺处理草甘膦母液工艺运行稳定,操作简单,运行费用低,具有较好的经济和环境效益,与其他工艺相比,可实现废水资源化利用。该技术用于处理高盐高有机物废水具有很好的适用性。

参考文献

[1] 丁国良, 邱晖, 汪勇. 草甘膦废水处理技术综述及最新进展 [J]. 山东化工, 2021, 50 (13): 61-62.
 [2] 余慧玲, 姜胜宝, 詹波, 等. 草甘膦母液膜处理技术研究

的探讨 [J]. 杭州化工, 2012, 42 (3): 4-9.
 [3] 张海滨, 张小宏, 范新华, 等. 采用膜技术资源化回收草甘膦母液废水研究 [J]. 农药科学与管理, 2011, 32 (2): 31-34.
 [4] 李永峰, 王欢, 朱利军, 等. 次氯酸钠氧化—磷酸铵镁沉淀法处理草甘膦废水并回收磷 [J]. 化工环保, 2017, 37 (6): 627-631.
 [5] 杨帆, 陆雪梅, 刘志英, 等. 次氯酸钠氧化与铁盐沉淀组合处理废水中的草甘膦 [J]. 工业水处理, 2017, 37 (5): 30-34.
 [6] 朱建民, 詹波, 郑敏, 等. Fenton 氧化法处理废水中有机磷的工艺及装置 [J]. 化学反应工程与工艺, 2017, 33 (6): 571-575.
 [7] 李祥, 豆静茹, 马倩鹤, 等. 微电解-Fenton 氧化技术处理草甘膦废水的研究 [J]. 工业水处理, 2016, 36 (11): 57-60.
 [8] 伏广龙, 马卫兴, 顾晓晨. Fenton 试剂处理草甘膦废水试验 [J]. 湖北农业科学, 2012, 51 (4): 699-701.
 [9] 廖欢, 谭波, 柯敏, 等. Fenton 试剂预处理草甘膦废水的研究 [J]. 化工技术与开发, 2009, 38 (6): 48-50.
 [10] 黄燕梅, 李启辉, 周锡波, 等. Fenton 氧化—镁盐沉淀法处理草甘膦废水 [J]. 化工环保, 2007 (2): 156-159.
 [11] Xing Bo, Chen Honglin, Zhang Xiaoming. Efficient degradation of organic phosphorus in glyphosate wastewater by catalytic wet oxidation using modified activated carbon as a catalyst [J]. Environmental Technology, 2018, 39 (6): 2-22.
 [12] Xing Bo, Chen Honglin, Zhang Xiaoming. Removal of organic phosphorus and formaldehyde in glyphosate wastewater by CWO and the lime-catalyzed formose reaction [J]. Water Science and Technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research, 2017, 75 (5-6): 1-8.
 [13] Xing Bo, Chen Honglin, Zhang Xiaoming. Kinetics of glyphosate degradation in glyphosate wastewater over nitrogen-doped activated carbon catalyst in an upflow fixed bed reactor [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2017, 120 (1): 95-107.
 [14] 魏日出, 陈洪林, 张小明. 湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘膦废水 [J]. 分子催化, 2013, 27 (4): 323-332.
 [15] 何文建. 利用 Raman 光谱研究超亚临界水氧化降解 1, 1, 1-三氯乙烷和 2, 4-二氯苯氧乙酸 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013: 4.
 [16] 周正洪, 唐除痴. 中国磷资源开发现状及发展趋势分析 [C]. 2007 年中国国际磷化工 (兴发) 发展高峰论坛暨中国磷化工行业年度工作会议论文汇编, 2007: 64-72.
 [17] 王瑞宝, 覃立忠. 草甘膦母液湿式催化氧化处理技术 [J]. 氯碱工业, 2015, 51 (7): 25-27.
 [18] 虞保华, 高风, 李永刚, 等. 草甘膦母液资源化利用研究进展 [J]. 化工中间体, 2013, 10 (3): 1-7.