

低分子醇-盐-水相体系在草甘膦母液资源化过程中的应用研究

陈志香, 李先国, 张大海*

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 双水相体系在物质分离纯化方面的应用越来越广泛。以企业副产草甘膦母液资源最大化为最终目标, 考察了不同 pH 下, 不同低分子醇在溶液体系中的分配系数。以相比代替原有的分配系数和回收率, 简化了筛选步骤, 确定了体系相效果最佳有机溶剂为正丙醇。常规色谱法分析确定母液中回收的产品为三乙胺盐酸盐, 探讨了母液与正丙醇的体积比、体系的 pH、碱和盐用量、萃取次数及萃取顺序对三乙胺盐酸盐回收率的影响, 确定了最优生产工艺。该工艺能够有效减少企业的废水排放总量, 实现了草甘膦母液的低成本资源化。

关键词: 低分子醇-盐-水相体系; 草甘膦母液; 资源化; 三乙胺盐酸盐; 条件优化

中图分类号: TQ450.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0110-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.028

Application of low molecular weight alcohol-salt-water phase system in the resource processing of glyphosate mother liquor

CHEN Zhi-xiang, LI Xian-guo, ZHANG Da-hai*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Aqueous two-phase system (ATPS) is widely used in substance separation and purification. The partition coefficients of low molecular weight alcohols are studied under different pH conditions. The phase separation effect is evaluated by ratio of two phases instead of distribution coefficient and recovery percent. In order to find the best method for resources of glyphosate mother liquor, *n*-propanol is suggested as the best phase organic solvent. The recovery product is identified as triethylamine hydrochloride by chemical analysis, FT-IR, TEM and XRD spectra analysis. The process parameters such as pH, volume ratio of the mother liquor and *n*-propanol, the amount of sodium hydroxide and sodium chloride, extracting times and orders are discussed and optimized. With this technology, the total amount of wastewater is greatly reduced and the utilization of resourcing glyphosate mother liquor at low cost is also achieved.

Key words: low molecular weight alcohol-salt-water phase system; glyphosate mother liquor; resources; triethylamine hydrochloride; optimization

广谱除草剂草甘膦(*N*-磷酰基甲基甘氨酸)是目前世界上产量最大、应用最广的农药品种^[1]。国外多以丙烯腈副产的氢氰酸为原料^[2], 通过亚氨基二乙酸工艺路线生产, 而国内原有的生产线则多为甘氨酸工艺路线。甘氨酸工艺中, 需要价格较高的三乙胺作催化剂^[3-4], 因此生产母液中含有大量的三乙胺盐酸盐。母液直接排放会增加产品生产成本, 同时造成严重的废水排放污染, 因此, 需要处理达标后才能排放。目前, 草甘膦生产废水中三乙胺的回收途径多为母液碱化分层后精馏^[5], 过程复杂且能耗较大。2013年, 环保部开展草甘膦(双甘膦)环保核查工作^[6], 提高了草甘膦生产企业的废水排

放标准, 因此, 若要达标排放就亟待新的三乙胺回收工艺。

双水相体系是一种新型分离技术, 与传统的萃取分离及其他分离技术相比, 操作条件温和, 处理量大, 易于连续操作^[7-9], 近年来广泛应用于生物工程、食品工程、药物分析及金属分离等领域^[10-16]。依据不同的成相机理, 双水相体系可分为高聚物/高聚物、高聚物/无机盐、低分子有机物/无机盐和表面活性剂双水相等 4 种类型^[17]。笔者设计了低分子有机物/无机盐双相体系, 利用分配系数法确定了可应用于三乙胺盐酸盐回收最佳的体系组成, 能大幅度节约生产成本, 并最大程度降低废水的排放总量

收稿日期: 2015-10-14

基金项目: 中国博士后科学基金(2013M531650); 留学回国人员科研启动基金[教外司(2013)693号]

作者简介: 陈志香(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为农药合成及其废水资源化, pan03041@163.com; 张大海(1978-), 男, 博士, 讲师, 硕士生导师, 主要从事污水处理及其水质相关研究, 通讯联系人, dahaizhang@ouc.edu.cn。

及污染成分质量分数。

1 实验

1.1 试剂和仪器

78-1 型磁力加热搅拌器,江苏省金坛市金伟实验仪器厂生产;旋转蒸发器,德国 Heidolph 生产;DHG-9070A 型干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;Tensor 27 红外光谱仪,德国 Bruker 生产;BSA224S 电子天平,德国赛多利斯生产;OLS4000 激光共聚焦电子显微镜,lympplus 生产;D8 advance XRD 分析仪,德国布鲁克生产。

母液由沐丹阳药业有限公司提供;甲醇、乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和丙三醇均为分析纯,天津富宇精细化工有限公司生产;氢氧化钠、氯化钠和盐酸均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 实验方法

在烧杯中依次加入定量体积的低分子有机物和无机盐溶液/母液,继续加入适量无机盐(氯化钠)形成双相体系,通过盐酸或氢氧化钠调节体系的 pH,混合均匀后静置分层,记录双相各自体积;移取有机相,旋转蒸发浓缩,固体烘干,记录并分析固体的质量、形态和组成。

1.3 分析方法

双相体系的效率评价通过分配系数和回收率确定,分配系数 K 及回收率 η 的关系式如下:

$$R = V_i/V_o$$

$$K = C_i/C_o$$

$$\eta = V_i \times C_i / (V_i \times C_i + V_o \times C_o) = 1 / [1 + 1/(RK)]$$

式中, R 为相比; C_i 、 C_o 分别为有机相和水相中目标

产物的浓度,mg/mL; V_i 、 V_o 分别为有机相和水相的体积,mL。

辜鹏^[18]和林金清等^[19]研究发现,相比 R 与分配系数 K 具有相同的变化趋势,回收率的表达式也表明, η 与 R 也具有相同的变化趋势,因此也可以用 R 来间接表征体系的回收率。

2 结果与讨论

2.1 双相体系中最佳低分子有机物的确定

母液成分分析表明其中含有大量的氯化钠,其是能够构建双向体系的无机盐之一,笔者尝试构建低分子有机物/氯化钠双相体系。不同的小分子有机溶剂水分子的缔合能力不同,因此具有不同的分相能力。选择甲醇、乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、1,2-二丙醇、1,3-二丙醇和丙三醇进行了研究。结果表明,甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及丙三醇均不能与氯化钠水溶液形成双相体系,而正丙醇和异丙醇均能够与氯化钠水溶液形成双相体系,但分相效果具有一定的差异性,如表 1 所示。由表 1 中可以看出,不同 pH 环境下,体系的分相效果差异性不大,即 pH 不影响分相效果,这对母液的回收处理十分有利。在酸性和中性环境中,正丙醇分相效果优于异丙醇;在碱性环境中,二者差异性不大,因此,优选正丙醇为双相体系的有机相。

表 1 丙醇/水双相体系的分相效果

| 有机物类型 | 相比 R | | |
|-------|------------|--------|--------------|
| | pH = 2 ~ 4 | pH = 7 | pH = 10 ~ 12 |
| 正丙醇 | 0.94 | 0.95 | 0.90 |
| 异丙醇 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |

(上接第 109 页)

[29] Gao Xiping, Liu Jie, Zheng Xuejing, *et al.* Influence of crosslinkinh of formaldehyde on structure and properties of gelatin/PVA blend films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(5): 5049 - 5052.

[30] 张晓红,洪宇文,段颖,等. 卤胺改性壳聚糖/PVA 抗菌复合膜的制备及性能[J]. *功能材料*, 2015, 46(12): 12110 - 12115.

[31] 宫铭,宋成建,曲建林,等. CS/PMA30 水凝胶的制备及其对中性红控释性能的研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(5): 05075 - 05075, 05083.

[32] Boucard N, Viton C, Agay D, *et al.* The use of physical hydrogels of chitosan for skin regeneration following third-degree burns[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(24): 3478 - 3488.

[33] Jiang Shan, Liu Sha, Feng Wenhao. PVA hydrogel properties for biomedical application[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, 4(7): 1228 - 1233.

[34] Morgado P I, Lisboa P F, Ribeiro M P, *et al.* Poly(vinylalcohol)/chitosan asymmetrical membranes: Highly controlled morphology toward the ideal wound dressing[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 262 - 271.

[35] Zhou Yingshan, Yang Hongjun, Liu Xin, *et al.* Potential of quaternization-functionalized chitosan fiber for wound dressing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 52: 3 27 - 332.

[36] 司徒方民,赵巨鹏,邸勋,等. 聚乙烯醇/季铵盐壳聚糖复合水凝胶的制备及其烫伤敷料的应用[J]. *功能材料*, 2015, 46(9): 133 - 143. ■

2.2 母液回收物质的定性分析

母液经过正丙醇-氯化钠-水双向体系处理后,移取有机相并浓缩干燥得到白色固体,对其进行透射电子显微镜分析和红外光谱分析,结果如图1所示。由图1(a)可以看出,回收产品大部分为无定形态,但也有少量晶体出现,这应与产品处理流程直接相关。结合图1(b)并查阅相关文献资料发现,其谱图和三乙胺盐酸盐的红外光谱非常吻合,产品的XRD分析结果也表明其为三乙胺盐酸盐。结合生产过程中的原料和产品的分析结果,确定回收物质为三乙胺盐酸盐。

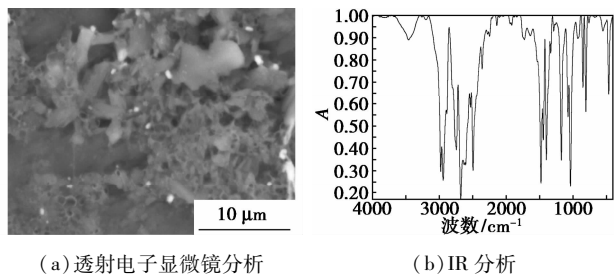


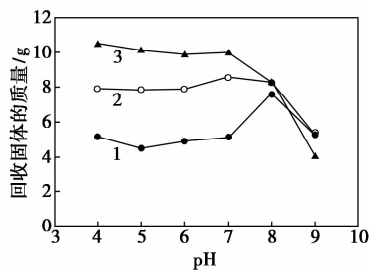
图1 母液回收产品的显微形态和IR谱图

2.3 母液资源化的条件优化

选取正丙醇为双相体系的有机相,考察了醇水体积比、体系pH、无机盐用量、萃取次数和萃取顺序对目标产品回收率的影响,确定了最佳回收工艺条件。

2.3.1 正丙醇体积比的确定

母液与正丙醇分别以体积比2:1、1:1、1:2进行混合,加入NaOH调节pH为4、5、6、7、8、9,然后加入NaCl直至其饱和,均匀混合,静置分层。选取母液回收产品的质量作为判定标准,实验结果如图2所示。



1—体积比为2:1;2—体积比为1:1;3—体积比为1:2

图2 不同体积比的双相体系在不同pH时回收固体质量

由图2可以看出,当母液与正丙醇体积比为1:1、1:2和2:1,pH小于7时,母液回收产品的质量变化不大,处于稳定状态,且母液回收产品的质量与正

丙醇的体积正相关;当pH大于7时,体积比为1:1、1:2时回收产品的质量明显递减;而体积比为2:1的回收产品的质量先增加后减少,在pH为8时达到极大值。综合考虑正丙醇的经济成本和回收产品的质量,母液与正丙醇的体积比为1:1最合适,后续实验均选择该体积比。

2.3.2 体系pH及氯化钠、氢氧化钠用量的确定

最大限度地减少有机相溶剂的损失和增加回收产品的质量直接关系到双相体系的推广应用。由于正丙醇和水通常情况下可任意比混溶,因此无机盐用量成为双相体系分相的关键因素。母液与正丙醇混合,当氯化钠的质量较低时,体系不能分层,增加体系中的氯化钠,当达到合适浓度后,混合体系可分层得到醇水双相体系^[21]。回收体系中,母液中含有大量的盐酸,pH非常低,因此pH和无机盐质量的影响不能忽略。

由于调节pH需要向体系中加入氢氧化钠,从而体系中无机盐-钠盐来源分为两部分:母液中原有的氯化钠和加入的氢氧化钠。将加入体系中的氢氧化钠质量等效为氯化钠,根据体系等效氯化钠的总质量来评价无机盐用量。设计实验中,调节pH用氢氧化钠,这可以在调节pH的同时可以增加氯化钠的质量,因此,将pH、氯化钠和氢氧化钠3个因素综合分析。

无机盐质量与体系pH的关系如表2所示。由表2可以看出,在pH=5时,体系所需的总的氯化钠、氢氧化钠的质量即等效氯化钠质量最小,故接下来的实验中将体系pH调整为5。

表2 氯化钠、氢氧化钠用量与pH的关系

| pH | 氢氧化钠用量/g | 氯化钠用量/g | 等效氯化钠用量/g |
|----|----------|---------|-----------|
| 4 | 1.64 | 2.88 | 5.28 |
| 5 | 2.06 | 2.23 | 5.24 |
| 6 | 2.15 | 2.39 | 5.53 |
| 7 | 2.86 | 3.92 | 8.10 |

2.3.3 萃取次数及萃取顺序对母液产品回收量的影响

分离过程中发现,正丙醇1次加入和分多次加入时,母液回收产品的质量明显不同;且正丙醇加入次数相同,改变每次加入正丙醇的体积(定义为萃取顺序),得到的物质质量也不同,如图3所示。母液通过正丙醇萃取3次回收得到的产品质量高于1次和2次,这表明萃取次数越多,固体的回收质量越大,即母液资源化效率越高,但是多次萃取直接增加

企业生产成本。综合考虑萃取消耗的时间以及能源消耗,并结合增加的产品效益,确定最佳萃取次数为2次。

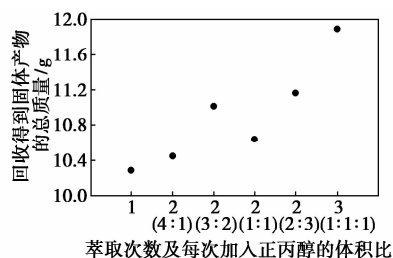


图3 回收得到的固体质量与萃取次数及萃取顺序的关系

当采取2次萃取时,萃取顺序不同,固体的回收质量也不尽相同(如图3所示),当正丙醇前后以体积比为2:3分别加入时,固体的回收质量达到最大值。考虑到3次萃取消耗的时间、物力过大,故选择采用2次萃取的方法,且前后正丙醇的体积比为2:3。

3 结论

以企业副产草甘膦母液资源最大化为最终目标,考察了不同pH下,不同低分子醇在溶液体系中的分配系数,确定了体系分相效果最佳有机溶剂为正丙醇。常规色谱法分析确定母液中回收的产品为三乙胺盐酸盐,最优工艺为母液与正丙醇的体积比为1:1,通过氢氧化钠调节体系的pH为5,正丙醇萃取2次且体积比为2:3。

醇-盐-水相体系为回收生产废水中的有效成分等废水处理问题提供了新的解决思路,其应用推广到了化工领域。该方法反应条件温和,对设备要求低,操作简单,整体运行成本低,能够很好地实现资源的循环利用,有利于企业废水达标排放,进而达到保护生态环境的目的。

参考文献

[1] 苏少泉. 草甘膦述评[J]. 农药, 2005, 4: 145 - 149.
 [2] 伍晓文. 草甘膦合成工艺研究进展[J]. 乙醛醋酸化工, 2014, 8: 20 - 24.
 [3] 李承泉. 草甘膦生产过程中三乙胺回收系统的工艺改进[J]. 江苏农药, 1998, 4: 18 - 20.
 [4] 陈锡华. 草甘膦生产中三乙胺的连续回收工艺[J]. 现代化工, 2004, 3: 49 - 50 + 52.
 [5] 任不凡, 周海杨, 胡跃华, 等. 烷基酯法草甘膦生产工艺中的三乙胺连续化回收[J]. 农药, 2004, 6: 271 - 274.
 [6] 段又生, 邵姗姗. 2013年农药行业盘点[J]. 中国农药, 2014, 1:

4 - 11.

[7] 马春宏, 朱红, 王良, 等. 双水相萃取技术的应用研究进展[J]. 光谱实验室, 2010, 5: 1906 - 1914.
 [8] Li Z G, Sun Y Q, Zheng W L, *et al.* A novel and environment-friendly bioprocess of 1,3-propanediol fermentation integrated with aqueous two-phase extraction by ethanol/sodium carbonate system [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 80: 68 - 75.
 [9] Thomas Reschke, Christoph Brandenbusch, Gabriele Sadowski. Modeling aqueous two-phase systems: 1. Polyethylene glycol and inorganic salts as ATPS former [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 368: 91 - 103.
 [10] Tan Z, Wang C, Yi Y, *et al.* Extraction and purification of chlorogenic acid from ramie (*Boehmeria nivea* L. Gaud) leaf using an ethanol/salt aqueous two-phase system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 396 - 400.
 [11] Ooi C W, Tey B T, Hii S L, *et al.* Purification of lipase derived from *Burkholderia pseudomallei* with alcohol/salt-based aqueous two-phase systems [J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44 (10): 1083 - 1087.
 [12] Amid M, Shuhaimi M, Sarker M Z I, *et al.* Purification of serine protease from mango (*Mangifera Indica* Cv. Chokanan) peel using an alcohol/salt aqueous two phase system [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3): 1382 - 1386.
 [13] 王伟涛, 张海德, 蒋志国, 等. PEG/Na₂SO₄ 双水相萃取木瓜蛋白酶的研究 [J]. 食品工业科技, 2014, 18: 118 - 122 + 127.
 [14] Jyh-Ping Chen, Maw-Shyan Lee. Enhanced production of *Serratia marcescens* chitinase in PEG/dextran aqueous two-phase system [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, 17 (11): 1021 - 1027.
 [15] Lin Y K, Ooi C W, Ramanan R N, *et al.* Recovery of human interferon alpha-2b from recombinant *Escherichia coli* by aqueous two-phase system [J]. *Separation Science and Technology*, 2012, 47 (7): 1023 - 1030.
 [16] 高云涛, 吴立生. 丙醇-氯化钠双水相体系萃取分离铂、钯、铑、金中的铀及其吸收光谱分析研究 [J]. 分析科学学报, 2002, 3: 190 - 193.
 [17] 辜鹏, 谢放华, 黄海艳, 等. 双水相萃取技术的研究现状与应用 [J]. 化工技术与开发, 2007, 11: 29 - 33.
 [18] 辜鹏. 无机盐/低分子有机物双水相体系的研究及其在应用 [D]. 湖南: 湘潭大学, 2008.
 [19] 林金清, 董军芳, 李夏兰. 乙醇/硫酸铵双水相体系萃取甘草酸钾的研究 [J]. 精细化工, 2004, 3: 165 - 167 + 173.
 [20] Gote Johansson, Gerhard Kopperschlager. Effects of organic solvents on the partitioning of enzymes in aqueous two-phase systems [J]. *Journal of Chromatograph A*, 1987, 388: 295 - 305.
 [21] Luisa Ferreira, Pedro P Madeira, Larissa Mikheeva, *et al.* Effect of salt additives on protein partition in polyethylene glycolsodium sulfate aqueous two-phase systems [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2013, 1834(12): 2859 - 2866. ■