

工艺与设备

草甘膦生产中节能降耗工艺的改进

王伟林

(福建省石油化工设计院,福州 350001)

摘要:对草甘膦生产中三乙胺回收工艺改进后,可节省三乙胺单耗 8 kg,塔顶回收率达 98%。将蒸发浓缩工艺的设备材质由不锈钢改为碳钢,并取消真空泵和循环泵,从而简化工艺、节约投资。

关键词:草甘膦;三乙胺;蒸发;回收

中图分类号:TQ457.29

文献标识码:A

Process improvements in glyphosate production

WANG Wei-lin

(Fujian Design Institute of Petroleum and Chemical Industries, Fuzhou 350001, China)

Abstract: Technological improvements made in triethylamine recycle process in glyphosate production can save 8 kg triethylamine per kg glyphosate and the recycle rate at tower top can reach 98%. The shift of the material for the equipment in evaporation process from stainless steel to carbon steel and the removal of vacuum pumps and recycle pumps have simplified the process and saved the investment.

Key words: glyphosate; triethylamine; evaporation; recycle

草甘膦是一种高效、低毒、低残留、广谱性除草剂,20世纪90年代以来,国内多用烷基酯法生产,该法工艺稳定,收率高,“三废”排放少,经过10年的发展,规模不断扩大,技术不断提高,产品大量出口创汇。该工艺的特点是:以甲醇为溶剂、三乙胺为催化剂,水解反应的汽相产物经冷凝中和后回收甲醇,液相产物经结晶分离、干燥得固体草甘膦产品。结晶母液经中和和回收三乙胺后,再经蒸发浓缩调制成草甘膦水剂。

笔者以一个年产5000t草甘膦装置的设计为实例,对三乙胺回收和蒸发浓缩工艺作了改进。

1 工艺改进

改进后流程见图1。

1.1 三乙胺回收工艺

(1) 工艺条件及存在的问题

草甘膦结晶后分离出的母液组成为:三乙胺质量分数10%,草甘膦质量分数1%,氯化钠质量分数10%~20%,其余为水,加碱调至pH>13,静止分

层,上层油相富含三乙胺,称为粗胺,去脱水锅加固碱分出精三乙胺,含量达99%,可返回合成工段使用;下层水相母液仍含三乙胺1%,因含量低,难以静止分层,而且三乙胺与水形成共沸物,精馏质量较差,由于回收上的困难,以前直接蒸发浓缩制成草甘膦水剂。

(2) 工艺改进

经工业试验对比,采用填料精馏塔,工艺流程为水相母液经进料泵打入精馏塔中部,塔顶气相冷凝后进油水分离器分离,分离后上部胺相溢流去胺相过渡槽,底部水相回流至精馏塔。塔底出料进塔底母液槽,再泵送至蒸发浓缩工段。

该工艺有如下特点:

①常压下三乙胺的沸点89.5℃,水的沸点为100℃,共沸组成为三乙胺质量分数为90%,水质量分数10%,共沸点75.8℃,取塔顶温度90~100℃,塔釜温度110~120℃,从而可用低压蒸汽,而且常压操作,减少了三乙胺的损耗,节约了冷量。

②因三乙胺量少,因此采用没有提馏段的回收

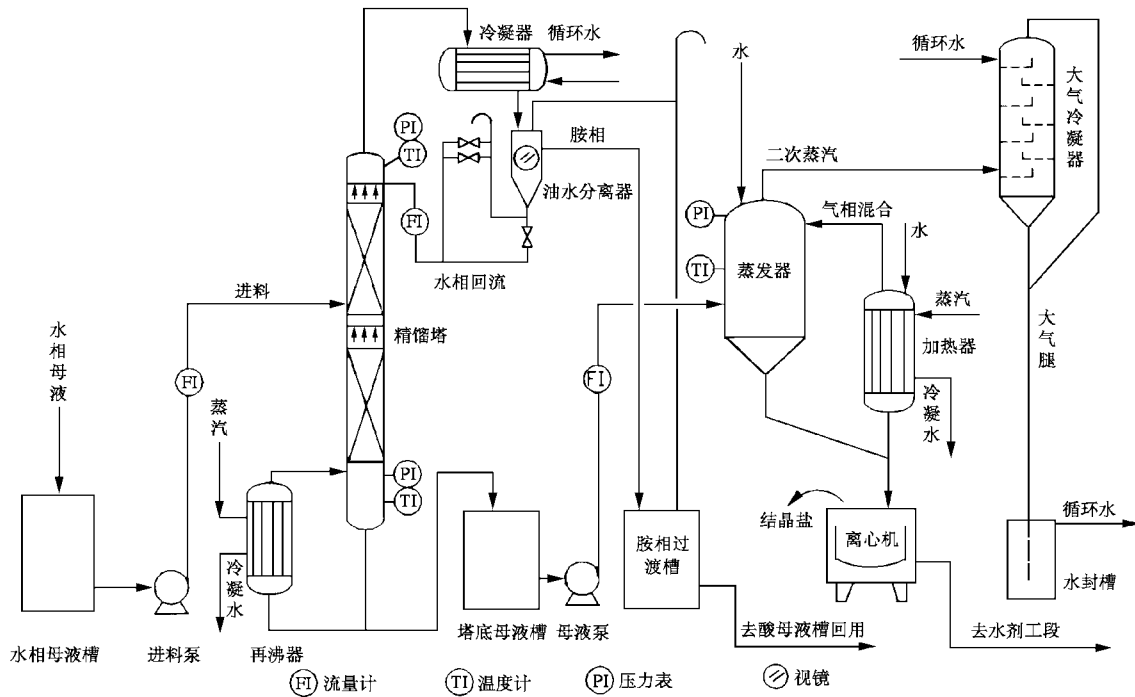


图 1 三乙胺回收及母液蒸发浓缩流程图

精馏塔。

③三乙胺与水形成共沸物从塔顶馏出后冷凝，设液位自动平衡式油水分离器，以确保分层后的油相作为塔顶产品出料，精馏塔物料平衡情况见表 1。可见油相中三乙胺质量分数为 80.7%，可作为胺相溶液返回水解工段的酸母液槽，从而使三乙胺基本在系统内循环使用，不排出，塔顶回收率达 98%。

表 1 精馏塔物料平衡

组 分	进 料		塔 顶 出 料		塔 釜 出 料	
	流量/ kg·h ⁻¹	质量分数/ %	流量/ kg·h ⁻¹	质量分数/ %	流量/ kg·h ⁻¹	质量分数/ %
三乙胺	55.0	1.0	53.9	80.7	1.1	0.02
水	4330.0	78.0	13.0	19.3	4317	78.70
草甘膦	56.0	1.0	—	—	56	1.02
氯化钠	1110.0	20.0	—	—	1110.0	20.26
合 计	5551.0	100.0	66.9	100.0	5484.1	100.00

④再沸器为热虹吸立式，换热面积 58 m²。再沸器出来的蒸汽冷凝水温度仍较高，设备布置可考虑利用位差去加热水相母液。

⑤精馏塔塔径 Φ800 mm，塔高 11 m，材质为碳钢，填料为 Φ50 mm 氯化聚氯乙烯花环。

1.2 蒸发浓缩工艺

由表 1 可知，塔釜排出液中草甘膦质量分数约

1%，如能增浓至 5%~8%，再加入其他辅料，调制成水剂出售，可变害为宝。

(1) 工艺条件及存在问题

蒸发浓缩物料平衡情况见表 2，其中 NaCl 质量分数为 20.0%，已近饱和，因此蒸发过程会有结晶析出，原来用带集盐器的强制循环外加热式单效列管真空蒸发器，材质为不锈钢，从理论上讲这种设备可确保加热管内始终充满溶液，管内不蒸发，循环液流速快，结晶不易析出，减少换热器结垢。但在实际运行时效果不好，由于强制循环使蒸发当中部分结晶出的 NaCl 粒子不易沉降，因此集盐器会失去作用；由于循环液中盐粒快速冲刷，使加热器腐蚀加剧，循环泵的磨损也很大，而且真空泵、循环泵能耗高，噪音强，维修费用大。

表 2 蒸发浓缩物料平衡

组 分	原料液		汽化水		浓缩液		结晶盐	
	流量/ kg·h ⁻¹	质量分 数/%	流量/ kg·h ⁻¹	质量分 数/%	流量/ kg·h ⁻¹	质量分 数/%	流量/ kg·h ⁻¹	质量分 数/%
草甘膦	85	1.0	—	—	85.0	8.4	—	—
水	6715	79.0	6070	100	645.0	63.6	—	—
氯化钠	1700	20.0	—	—	283.5	28.0	1416.5	100
合 计	8500	100.0	6070	100	1013.5	100.0	1416.5	100

(2) 工艺的改进

经过调查对比,我们采用分批补充料液、半间歇蒸发工艺,工艺流程为回收三乙胺后的母液进入蒸发器,汽化浓缩,浓缩液分离盐后去水剂工段调配,二次蒸汽经大气冷凝器冷凝分离后排放。

该工艺有如下特点:

①可分批补充,间歇操作。

虽然连续操作的参数恒定,易于控制,但存在传热系数小、有效温差小的问题,对浓度很低的料液不适用。

如果单纯用间歇操作,一次加满料液,则蒸发在初始浓度到终了浓度的连续变化中进行,在蒸发到所需浓度后全部排空,这需要蒸发器有很大容量,还要防止浓缩后期因料液减少而使加热面暴露造成蒸干结垢。

根据本例特点,在间歇操作基础上,进料时改为分批补充新鲜料液,直到蒸发器内全部料液达到所需浓度,停车排空,再进行下一批加料,从而连续调整加料流量,保持蒸发器液面,避免暴露加热面,但此工艺控制较复杂,浓缩程度稍低。

②采用自然循环的蒸发器,由于循环液流速降低,减轻设备腐蚀和磨损,设备材质可改为碳钢。

③二次蒸汽冷凝采用直接混合式大气冷凝器,型式为逆流多孔板式,不但可冷凝二次蒸汽,还有自排不凝气体功能,结构简单,蒸发温度下降 7℃,传热温差提高,汽化速率加快,增大了蒸发器的生产能力,可省去真空泵。

④浓缩液为液固混合物,在此条件下,NaCl 的溶解度仅为 28%,故可直接去离心机分离 NaCl 结晶。

⑤蒸发操作条件:真空度 > 0.06 MPa,蒸发温度 75~90℃,蒸发水量 6 070 kg/h,每天操作 16~17 h。

2 节能降耗效果

(1)三乙胺回收工艺

精馏装置,消耗指标见表 3。三乙胺单耗由原来的 55 kg 降至 47 kg 以下,扣除新增蒸汽、循环水及电成本,仅此措施可使吨产品成本降低 39.66 元,按年产 5 000 t 计,可降低成本约 20 万元。

表 3 精馏装置吨产品消耗表

名称	消耗值	单价/元·t ⁻¹	合计/元
三乙胺	47kg	14500	681.5
蒸汽	1.2t	60	72.0
循环水	2.45t	0.3	0.74
电	7.2kW·h	0.5元/(kW·h)	3.6

(2)母液蒸发浓缩工艺

由于母液蒸发浓缩工艺的蒸发条件得到改善,本装置设备材质由不锈钢改为碳钢,并取消真空泵、循环泵等,一次投资可节约 45%,由于两种泵的取消,每小时可节电 39.5 kW·h,按年操作 5 100 h 计,年节电 20.15 万 kW·h。

改进后每年回收草甘膦约 360 t,可配制水剂 3 600 t。

3 结论

(1)三乙胺回收工艺改造后,运行稳定,操作简便。精馏塔操作中应严格控制塔底温度,否则会造成三乙胺回收不完全。

(2)蒸发浓缩回收草甘膦,采用自然循环蒸发器是可行的,自排不凝性气体的大气冷凝器应用后效果良好,其弓形淋水板不应少于 7 块,板上打孔直径为 8~10 mm,使小气泡易于形成,防止出现大气泡,大气腿内水流速不低于 2 m/s,冷却水量要充足,以确保气泡不会上浮,避免脉冲。

(3)改进后两项工艺,由水相母液进一步回收三乙胺、草甘膦和氯化钠,可变废为宝。该工艺基本不排放废水,企业取得了明显的经济效益和社会效益。

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站已开通,网址为: <http://www.xdhg.com.cn>、<http://www.xdhg.chinajournal.net.cn> 和 <http://www.xdhg.periodicals.net.cn>,欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法及期刊订阅方法,以及近期授权的中国化工专利公告。另外,如果您对我刊有什么建议和意见,您也可以在网留言。

《现代化工》编辑部