

己内酰胺副产硫酸铵的综合利用

邓彦波

(岳阳石油化工总厂研究所, 岳阳 414014)

摘要:介绍了硫酸铵转化法生产硫酸钾的工艺技术,对该方法的经济效益进行了探讨,提出了利用己内酰胺副产硫酸铵生产无氯钾肥硫酸钾的建议。

关键词:硫酸钾;硫酸铵;转化法;钾肥

中图分类号:TQ443.2

文献标识码:A

Comprehensive utilization of ammonium sulfate from byproducts of ϵ -caprolactam

DENG Yan-bo

(Research Institute of Yueyang Petrochemical General Plant, Yueyang 414014, China)

Abstract: The technology for producing ammonium sulfate from potassium sulfate is introduced, and its economic benefit is evaluated. A production method of ammonium sulfate from potassium sulfate as byproducts of ϵ -caprolactam is also suggested.

Key words: potassium sulfate; ammonium sulfate; conversion; potassium fertilizer

岳阳巴陵石化公司鹰山石化厂和南京东方化工有限公司于 20 世纪 90 年代初分别引进了荷兰 DSM 公司 HPO(磷酸羟胺)法工艺技术和装置,年产己内酰胺 5 万 t,现已分别扩能到 7 万 t/a 和 6 万 t/a,采用荷兰 DSM 公司 HPO 法工艺,每生产 1 t 己内酰胺,副产硫酸铵 1.8 t。按这个比例,仅岳阳和南京两家企业就分别副产硫酸铵 12.6 万 t/a 和 10.8 万 t/a,两家合计 23.4 万 t/a。硫酸铵是一种低质化肥,施用硫酸铵易使土壤板结,对土壤环境不友好,不受农民欢迎。况且我国高效氮肥如尿素产量很大,供过于求,因此硫酸铵的销路成了问题。如果以硫酸铵作原料,与氯化钾进行复分解反应,生产硫酸钾,作农用钾肥,则是可行的方案。

1 各种转化法生产硫酸钾的比较

硫酸钾生产工艺从原料来源分为三大类:一是用天然硫酸钾矿石或复杂组分的固体矿石制取。用这种方法生产的硫酸钾约占世界总产量的 50%。二是从硫酸盐型盐湖卤水和地下卤水中提取,其产量约占 13%。由于自然界中能用于制取硫酸钾的天然矿石储量有限,又由于矿石成分复杂多变,使上

述两种方法的加工流程复杂而导致产品成本较高。三是转化法,即用含硫酸根物料与氯化钾转化制取硫酸钾,其产量约占 37%。转化法由于其工艺流程相对简单,产量、质量相对稳定,所以转化法生产硫酸钾工艺近年来发展较快。转化法按使用含硫酸根不同的原料分为以下几种方法。

1.1 曼海姆法(Mannheim)

曼海姆法是利用非挥发性的硫酸与氯化钾在一特制的反应炉(曼海姆炉)内分二步反应,低温时先生成硫酸氢钾,高温下进一步作用生成硫酸钾。

其优点:①生产技术成熟可靠;②产量、质量稳定;③产量伸缩性大,生产能力可随产品要求在一定范围内变动;④反应炉可生产两种以上硫酸盐产品。

缺点:①投资高,投资回收期长(如云南磷肥厂、天津硫酸厂引进万吨级装置投资均在 3 000 万元左右);②反应炉材质要求高,炉体砌成难度大;③反应温度高,副产品盐酸腐蚀严重,易外泄;④能耗高,每吨硫酸钾单耗燃料标准煤 700 kg;⑤副产品盐酸为长线产品,销售受运输、市场等环节约束。

1.2 缔置法

利用缔合剂(有机醇)与体系中盐酸进行有效缔

合形成有机相,从而使反应向右进行,并使形成的硫酸钾在水中溶解度大大降低,然后用解缔剂回收缔合剂。

其优点:①产品纯度高,粒度好;②钾的总收率高($\geq 95\%$);③反应温度低,反应条件温和($\leq 70^\circ\text{C}$);④相对于曼海姆法可节省50%~60%的投资;⑤可利用20%以下的工业废酸生产,有利于降低生产成本。

缺点:①工艺流程复杂,对操作技术要求高;②缔合剂、解缔剂价格高,且有一定损失,生产成本不易控制;③在酸性介质中反应,对设备要求较高。

1.3 复分解法

复分解法可根据不同的资源如硫酸铵、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、石膏、硫酸镁等来生产,它是利用各种含硫酸根的可溶性盐类与氯化钾进行复分解反应,生成溶解度较小的复盐,得到产品硫酸钾及其副产品,其关键在于充分利用相图数据选择最佳转化点及结晶点。

其优点:①反应温度较低($100 \sim 200^\circ\text{C}$);②工艺条件简单易控制,能连续操作;③可根据各地不同资源条件选择生产路线,有利于降低生产成本;④生产规模可大可小。

缺点:①母液周转处理量大;②有一定的盐腐蚀性。

我国有丰富的氯化钾资源,其中97%在青海。硫酸铵是己内酰胺的副产品,岳阳和南京两家石化企业副产总量就达23.4万t/a。通过对国内外目前较为成熟的工业化生产硫酸钾工艺路线的比较,根据投资少、见效快、腐蚀性小、工艺条件易于控制、“三废”处理量小等原则,以硫酸铵为原料用转化法生产硫酸钾是可行的。

2 硫酸铵复分解法生产硫酸钾工艺技术

近年来,国内外对利用硫酸铵与氯化钾为原料制取硫酸钾的研究开发十分活跃。加拿大艾尔伯恩工业矿物公司申请一项生产硫酸钾的专利^[1],是一种用硫酸铵和氯化钾,在没有蒸发的情况下,靠沉淀生产硫酸钾的工艺。该工艺包含数次沉淀和固体/液体分离步骤。在最初的反应步骤中形成复盐,复盐在后面的步骤中转变成硫酸钾。

华东理工大学^[2]发明一种用硫酸铵和氯化钾生产硫酸钾的无水制取方法:根据硫酸钾、氯化铵、硫酸铵和氯化钾的分解温度和熔点的不同,硫酸铵和氯化钾在有机助剂参与下,固相转化生成硫酸钾和

氯化铵。该方法钾元素收率可达98%以上,硫酸钾中氧化钾含量达51%~53%,氯离子含量少于1.5%,副产品氯化铵收率也可达95%左右,且氯化铵中氮含量为23%~25%。该工艺环节少,流程简单,操作方便,设备投资少,无污染。

利用硫酸铵与氯化钾为原料生产硫酸钾的生产方法在国内已形成众多厂家。四川邛崃化肥总厂已有3.5万t/a的生产装置在运行^[3],上海化工研究院开发的硫酸铵复分解法已在江苏吴县投产,河北工学院开发的硫酸铵复分解法已在北京新平化肥厂1.5万t/a的硫酸钾装置上应用^[4],青海师范大学化学系开发的硫酸铵复分解法已投产于湖南金海化工厂,年产硫酸钾5000t,产品一般含氧化钾45%(质量分数)左右^[5]。

硫酸铵复分解法采用的工艺方法是^[3]:向 100°C 饱和硫酸铵溶液(比理论摩尔分数过量5%~10%)中加入经过粉碎预处理的理论量的固体氯化钾物料,在 90°C 左右反应并搅拌4h,生成硫酸钾,逐渐结晶。加入适量盐析剂继续降温以提高钾转化率,2次结晶合并进入离心脱水工序,硫酸钾进入干燥工序,采用气流干燥至水分 $\leq 2\%$,成品包装。再降温结晶析出氯化铵,离心脱水包装,母液分离后进入下一循环。每生产1t硫酸钾(K_2O 质量分数 $\geq 45\%$),可同时副产氯化铵(N的质量分数 $\geq 22\%$)0.58t。

3 硫酸铵法生产硫酸钾的经济效益测算^[5]

按年产5000t硫酸钾,副产2900t氯化铵计算,每生产1t硫酸钾,消耗氯化钾0.77t,硫酸铵0.64t,以最新市场价格进行测算,其生产成本及效益如下。

①氯化钾:青海产,含量80%~90%,市场价850~1160元/t,按1000元/t估算,每生产1t硫酸钾消耗氯化钾成本为770元。

②硫酸铵:鹰山石油化工厂生产,市场价750元/t,生产1t硫酸钾消耗硫酸铵成本为480元。

③工资及福利:60元/t

④水、电、煤:60元/t

⑤包装费用:30元/t

⑥折旧及维修:70元/t

⑦检测费:5元/t

⑧管理费:160元/t

①~⑧成本合计:1635元/t

(下转第41页)

此,在后来2套双氧水氧化工序的设计上,该公司氮肥厂与天津大学塔设计研究所合作,针对双氧水的生产工艺,在氧化塔的结构上作了较大的修改,具体改动如下。

2.1 工艺流程的优化

氧化工序原流程如图1所示。

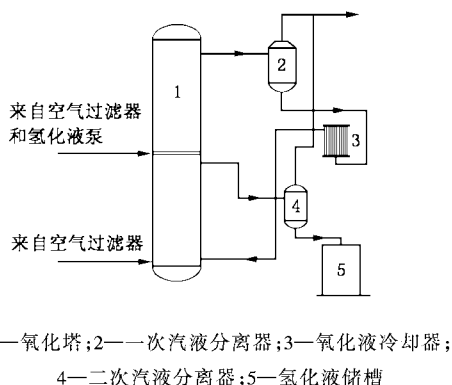


图1 氧化工序原流程

氧化塔分为上塔与下塔,工作液与空气同时进入上塔,在上塔混合反应后进入一次汽液分离器,气相则走上部进入冷却器,液相经冷凝器冷凝后进入下塔,与下塔空气混合后再进一步发生氧化反应,其混合物由下塔顶部进入二次汽液分离器。

优化流程如图2所示。

氧化塔分为上、中、下三节。即原上塔不变,而下塔一分为二。工作液与空气同时进入上塔,在上塔混合反应后进入一次气液分离器,气相由上部进入冷却器,液相则经冷凝器冷凝后进入中塔,与二次气液分离器来的空气混合反应后,由中塔顶出,经冷凝器冷却后进入下塔,与下塔新鲜空气混合反应后,由下塔顶出,经二次气液分离器后,液相进入氧化液储槽。

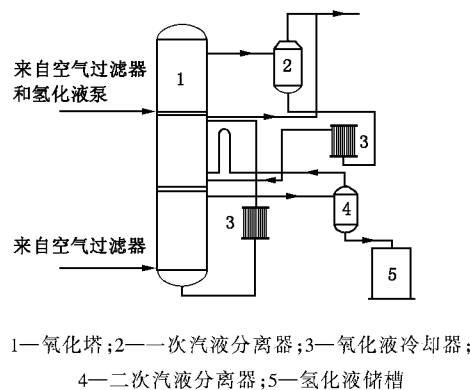


图2 氧化工序的优化流程

比较两套流程,新鲜空气均分两路进入氧化塔,且氧化塔高度相同;它们的根本区别在于:流程1氧化塔为上、下两节,而流程2为上、中、下三节,且流程2中一次气液分离器出料(液相)经冷却器冷却后进入氧化塔中节,与二次气液分离器来的气体在中节混合反应后,再进入下塔。

优化后的流程与原流程比较有以下优点:

(1)下塔一分为二,使下塔的上部空间得到有效利用(原工艺由于化学反应的平衡原理,上部仅起缓冲作用),相对延长了氢化液在氧化塔中的停留时间,使氧化反应更完全。

(2)因中塔空气为二次气液分离器出口气体,其氧气含量比新鲜空气低一些,故中塔反应较平稳。同时,再经冷却器冷却后进入下塔反应,使下塔反应温度较均匀,且反应温度能基本稳定在50℃以下,大大减少了环氧蒽醌等降解物的产生。

(3)下塔一分为二,下塔空气经中、下节的氧化反应,不仅与氧化液充分接触,更使空气中的有效氧得到了充分的利用,氧化尾气中的氧气含量也明显降低。

(上接第39页)

⑨硫酸钾(K_2O 质量分数 $\geq 45\%$):1 650元/t

⑩氯化铵(N质量分数 $\geq 22\%$):359.6元/t(市场价620元/t)

⑨~⑩收入合计:2 009.6元/t

利润(含税金)=2009.6-1635=374.6元/t

由上可知,利用己内酰胺副产硫酸铵,建设一条5 000 t/a硫酸钾生产装置(同时副产氯化铵2 900 t),可实现总产值1 004.8万元,实现利税187.3万元。而该项目固定资产(不计厂房)投资约需180万

元^[5],一年可收回投资,效益较好。

参考文献

- [1] 艾尔伯恩工业矿物公司.生产硫酸钾的方法[P].CN,1299337A.2001-06-13
- [2] 华东理工大学.一种硫酸钾的无水制取方法[P].CN,1322675A.2001-11-21
- [3] 曹尔勋,程荫东,李军.硫酸钾综合评述[J].无机盐工业,1999,31(3):17~19
- [4] 汪家铭.硫酸钾的生产与市场[J].现代化工,1995,15(5):38~40
- [5] 王建国,高念洋.硫酸铵转化法生产硫酸钾的应用研究[J].无机盐工业,1998,30(2):31~32