

# 正辛醇作为萃取剂 回收废水中低浓度的 DMF

李春利<sup>1,2\*</sup>, 高宇<sup>1</sup>, 辛彦荣<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

**摘要:** 采用高沸点的正辛醇作为低浓度 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 废水回收处理的萃取剂。在常压, 温度分别为 25、30℃ 时, 测得 DMF-水-正辛醇三元物系的液液平衡数据, 得到该平衡体系的两相组成。采用 NRTL 和 UNIQUAC 方程对实验数据进行关联, 其中使用 UNIQUAC 模型的预测值和实验值的最大偏差较小, 所以 UNIQUAC 模型更适合预测该三元体系。使用 Aspen Plus 对废水 DMF 回收处理的工艺过程进行模拟, 利用单因素分析对各个操作参数进行优化, 与传统的工艺流程进行能耗对比, 冷凝器负荷减少约 65%, 再沸器负荷减少约 55%。

**关键词:** *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF); 液液平衡; 萃取; 活度系数模型; Aspen Plus 模拟

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0203-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.047

## Recycling DMF from wastewater with octanol as extractant

LI Chun-li<sup>1,2\*</sup>, GAO Yu<sup>1</sup>, XIN Yan-rong<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Octanol is used as extractant for treatment of low concentrate *N,N*-dimethyl formamide (DMF) containing waste water. Liquid-liquid equilibrium (LLE) data for the ternary system of DMF-water-octanol at 25°C and 30°C respectively are determined at atmospheric pressure and the compositions of two phases for this equilibrium system are gained. NRTL and UNIQUAC models are respectively used to correlate the experimental liquid-liquid equilibrium data of the ternary system. Of which, the relative deviation between experimental data and simulated values using UNIQUAC model is less than by using NRTL model. Therefore, UNIQUAC model is more suitable for forecasting this ternary system. A model for DMF recycling from waste-water process is established and optimized by using Aspen Plus. Compared to the conventional double-effect distillation method, the condenser duty of this process saves more than about 65%, and the reboiler duty drops about 55%.

**Key words:** *N,N*-dimethyl formamide (DMF); liquid-liquid equilibrium; extraction; activity coefficient model; Aspen Plus simulation

*N,N*-二甲基甲酰胺, 简称 DMF, 分子结构为  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ , 是一种无色、透明的液体。因 DMF 溶解能力强, 能够以任意比例与水、醚、醇、酯、酮、不饱和烃和芳香烃等有机溶剂互溶, 故具有“万能溶剂”之称<sup>[1-2]</sup>。DMF 的工业用途极为广泛<sup>[3]</sup>, 可用作制药行业的溶媒、有机合成材料的原料以及农、医药合成工艺的中间体。但 DMF 具有毒性, 对人体和环境都存在危害, 我国地面水中最高允许的 DMF 质量浓度不得超过 25 mg/L<sup>[4-5]</sup>, 因此各界科研工作者都十分关注对含 DMF 废水的处理<sup>[6]</sup>。目前我国对于 DMF 废水的处理技术主要有生化法<sup>[7-8]</sup>、物化法<sup>[9]</sup>、超临界水氧化法<sup>[10]</sup>和化学法<sup>[11]</sup>。

在实际生产中, 一般采用多段精馏方法处理含 DMF 浓度较高的废水, 但该方法分离效果差, 设备

能耗大, 而对于低浓度 DMF 废水处理时这些问题将更加明显<sup>[12]</sup>。有人也提出萃取-精馏结合的新工艺<sup>[13]</sup>, 能够提高分离效果, 同时回收过程的能耗和设备投资也大大降低。但这种方法中萃取剂是氯仿, 毒性十分强, 遇光会产生剧毒的光气, 是三致产品。

本文中通过实验选择低毒性的正辛醇作为 DMF 废水回收的萃取剂, 而水-DMF-正辛醇三元物系的平衡数据未见文献报道。在常压下, 分别测定了 25、30℃ 2 个温度下, 水-DMF-正辛醇三元物系的液液平衡数据。依据实验数据, 回归出 NRTL 和 UNIQUAC 2 个热力学模型的二元交互作用参数。对 DMF 废水回收工艺过程进行模拟, 对工艺流程的各个操作条件进行模拟计算, 并与传统工业使用的

收稿日期: 2017-01-19

基金项目: 化工分离系统能量分析与热量集成研究 (16964502D); 热集成变压精馏系统高效节能的研究与控制 (16214505D)

作者简介: 李春利 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事化工系统工程研究, 通讯联系人, 022-60204303, ctslcl@163.com。

双效精馏方法的能耗进行比较。

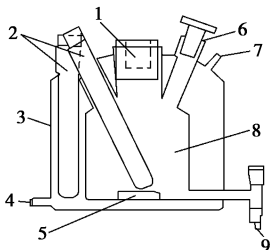
## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

*N,N*-二甲基甲酰胺、正辛醇、异辛醇、壬醇、2-壬醇,均为分析纯,天津市光复精细化工研究所产品。

### 1.2 实验装置

采用容积为 50 mL 的液液相平衡釜<sup>[14]</sup>,如图 1 所示,釜外有恒温夹套和超级恒温水浴,系统的温度波动不超过±0.05 K,用二级精密温度计测量温度,采用 EMS-9A 型加热磁力搅拌器搅拌。



1—加料口;2—温度计套管;3—恒温水浴夹套;  
4—恒温水进口;5—磁力搅拌子;6—萃取相取样口;  
7—恒温水浴出口;8—液液相平衡釜;9—萃余相取样口

图 1 液液相平衡釜示意图

### 1.3 分析方法

采用北京分析仪器厂的 SP-3420A 型气相色谱和 C-2000 型色谱工作站分析平衡时两相的组成,检测器为 TCD 热导池,载气为氢气,色谱柱担体为皮克松,柱温 140℃,进样室 200℃,检测室 210℃。

### 1.4 实验方法

向平衡釜中加入一定体积 DMF-水混合物,再加入不同体积的正辛醇,以配制不同比例的液液相平衡体系。实验过程中保持温度恒定,采用磁力搅拌,转速控制在 200 r/min 以内,搅拌 2 h,充分振荡混合后,静置 2 h 并分层,用微量进样器分别从上层的萃取相和下层的萃余相取样进行分析。每个实验点都进行多次取样分析,取平均值以减少误差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取剂的确定

选择高沸点且毒性较低的一些醇类物质作萃取剂,把不同的萃取剂加入到 DMF 质量分数为 5% 的水溶液中,实验测定三元体系的选择性系数  $\beta$  和分配系数  $K$ ,实验结果列于表 1。根据表 1 所示,可知在列出的几个醇类物质中正辛醇是分配系数和选择

系数均比较理想的,所以选择正辛醇作为分离 DMF 和水的萃取剂。

表 1 萃取剂筛选试验结果

萃取剂	正辛醇	异辛醇	壬醇	2-壬醇
分配系数	1.1868	0.5863	0.3989	0.5263
选择系数	8.6091	3.4537	8.0632	5.9218

同时正辛醇较以往采用的萃取剂氯仿而言,具有以下优势:①沸点高,气化潜热大,防止使用过程中因挥发造成萃取剂的大量损失;②毒性较小,用在回收废水中低浓度 DMF 的过程中,更具有安全性。综合考虑正辛醇可作为回收废水中低浓度 DMF 的萃取剂。

### 2.2 液液平衡数据的测定

常压下,采用上述实验方法测得常压,温度分别为 25、30℃ 时水-DMF-正辛醇三元体系液液平衡数据,表 2 为该实验测得的不同温度下的液液平衡数据。根据平衡数据绘制三元物系平衡相图如图 2 所示,由图 2 可以看出,25、30℃ 2 个温度下液液平衡组成几乎不变。为了不增加额外的热交换工序,尽可能地降低能耗,并考虑工业实际应用,可选取 25℃ 作为后续萃取模拟的进料和操作温度。

表 2 水(1)-DMF(2)-正辛醇(3)三组分液液平衡数据(0.1 MPa)

25℃ 下实验值					
水相组分质量分数			有机相组成质量分数		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
0.9998	0.0000	0.0002	0.1398	0.0000	0.8602
0.9604	0.0389	0.0006	0.1527	0.0438	0.8035
0.9194	0.0788	0.0018	0.1683	0.0909	0.7408
0.8755	0.1202	0.0044	0.1879	0.1316	0.6805
0.8266	0.1637	0.0097	0.2131	0.1765	0.6104
0.7690	0.2105	0.0205	0.2475	0.2261	0.5264
0.6941	0.2617	0.0443	0.2993	0.2808	0.4199
0.5577	0.3285	0.1138	0.4085	0.3456	0.2459
30℃ 下实验值					
水相组分质量分数			有机相组成质量分数		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
0.9998	0.0000	0.0002	0.1646	0.0000	0.8354
0.9596	0.0397	0.0007	0.1774	0.0340	0.7887
0.9177	0.0803	0.0020	0.1929	0.0712	0.7359
0.8729	0.1224	0.0047	0.2123	0.1121	0.6756
0.8231	0.1667	0.0103	0.2373	0.1572	0.6055
0.7645	0.2140	0.0215	0.2713	0.2071	0.5216
0.6886	0.2656	0.0458	0.3227	0.2623	0.4150
0.5469	0.3233	0.1298	0.4396	0.3232	0.2372

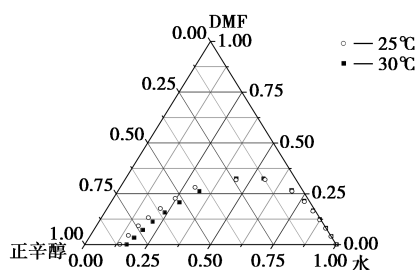


图2 在25、30℃下,水-DMF-正辛醇体系液液平衡数据

## 2.3 液液平衡数据的关联

选择适宜两液相体系的 NRTL 和 UNIQUAC 模型,使用 Aspen Plus 软件对 25℃ 时测得的液液平衡数据进行关联,2 模型关联所得的二元交互作用参数分别列于表 3、表 4。根据回归的二元交互作用参数,采用 NRTL 和 UNIQUAC 2 个模型,使用 Aspen Plus 中的 Data Regression 功能,预测计算水-DMF-正辛醇三元体系的液液平衡数据,计算值和实验值的平均相对偏差如表 5、表 6 所示。

表3 水-DMF-正辛醇体系的 NRTL 模型二元交互作用参数

组分	水-DMF	水-正辛醇	DMF-正辛醇
AIJ	1.6380	0.0	0.0
AJI	-1.5307	0.0	0.0
BIJ	-216.5042	2937.0661	65.5586
BJI	436.1478	136.9677	-65.8749
CIJ	0.30	0.30	0.30

表4 水-DMF-正辛醇体系的 UNIQUAC 模型二元交互作用参数

组分	水-DMF	水-正辛醇	DMF-正辛醇
bij	-134.0192	-543.5401	241.0393
bji	40.3053	63.6880	-401.9776

表5 NRTL 方程计算值和实验值的相对平均偏差 %

	DMF	正辛醇	水
萃取相	2.51	3.09	0.45
萃余相	0.76	0.49	1.28

表6 UNIQUAC 方程计算值和实验值的相对平均偏差 %

	DMF	正辛醇	水
萃取相	0.80	0.088	1.10
萃余相	0.53	1.290	1.56

从表 5、表 6 可以看出,模拟计算值和实验值的

相对平均偏差均在一定的合理范围内,采用 NRTL 方程回归的热力学参数的最大相对平均偏差为 3.09%,最小相对平均偏差为 0.45%;采用 UNIQUAC 方程回归的热力学参数最大相对平均偏差为 1.56%,最小相对平均偏差 0.088%,对比可见,使用 UNIQUAC 方程回归热力学参数更加准确,更适用于模拟研究。

## 3 萃取-精馏联合工艺模拟

### 3.1 萃取-精馏工艺流程模拟及优化

根据前期实验及对文献的考察,本文中采用如图 3 所示的 DMF 废水处理回收工艺,采用逆流的方式进行萃取,含 DMF 的废水由塔的顶部进入萃取塔,萃取剂正辛醇由塔底进入,水相和有机相充分混合萃取。分层后,萃取相进入减压精馏塔回收萃取剂,塔底产品为高纯度的正辛醇,可作为萃取剂循环利用;塔顶产品为水和 DMF 混合物,引入第二个精馏塔继续分离,塔顶采出水,塔底为高纯度的 DMF,可作为溶剂再次引入工业生产。含有极少量 DMF 有机溶剂的萃余相和减压精馏塔 C2 塔顶采出的水混合之后进入吸附柱中进行吸附净化,使其达到直接排放标准。

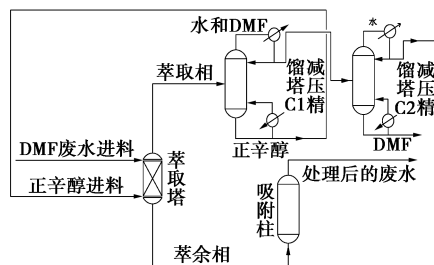


图3 处理含 DMF 废水的工艺流程

利用 Aspen Plus 自带的单因素灵敏度分析模块,以产品组成和全塔热负荷为目标函数,以回收工艺的各个设备的操作参数为目标函数进行模拟优化,优化后的工艺参数见表 7。优化后正辛醇的回收质量分数大于 99.99%,DMF 的回收质量分数大于 99.99%。

表7 Aspen Plus 模拟优化后的操作参数

操作参数	萃取塔	减压精馏塔 C1	减压精馏塔 C2
塔压力/kPa	101	10	10
理论塔板数	25	17	23
进料位置	16	10	12
回流比	—	1	1
相比	2	—	—
操作温度/℃	25	—	—

### 3.2 萃取-精馏工艺与传统工艺能耗的比较

当废水中的 DMF 浓度不高时,工业上多使用双效精馏的方法进行分离回收<sup>[12,15]</sup>,见图 4。双效精馏的工艺流程由 1 个常压塔和 1 个减压塔组成,低浓度废水从常压塔的中部引入,经常压精馏塔浓缩后,塔顶采出水,塔釜采出的浓缩后的 DMF 废水进入低压塔进行进一步分离,塔釜得到高纯度的 DMF 溶剂。该双效精馏工艺采用热集成,蒸汽从常压塔 T1 的塔顶采出,可作为低压塔 T2 的热源,对低压塔的塔釜进行加热。

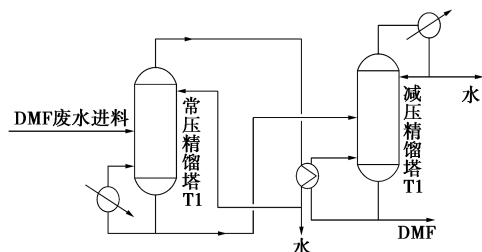


图 4 双效精馏回收工艺流程

按照文献的操作条件,以相同的进料组成进料,相同的塔顶塔底产品要求,进行模拟计算,并对精馏过程中的能量消耗进行计算。

而本文中所采用的萃取-精馏回收工艺中,能耗主要集中在萃取剂正辛醇回收塔和 DMF 回收塔。将 2 种工艺生产过程中所需能耗列于表 8 中进行比较。

表 8 2 种回收工艺能耗的比较 MJ/h

	萃取-精馏		双效精馏	
	萃取剂回收精馏塔	DMF 回收精馏塔	高压精馏塔	低压精馏塔
冷凝器	582.8	527.2	—	3262.3
再沸器	1079.1	529.3	3766.7	—

根据表 8 可看出,采用双效精馏回收 DMF 时,由于需要在塔顶蒸出大量的废水,需要消耗大量的能量。而萃取-精馏回收工艺,由于正辛醇几乎不溶于水,经萃取后,可除去大量的水,减少了后续过程中蒸出水来分离物质的能耗,所以大大节省了能量的消耗。萃取-精馏回收工艺相比双效精馏工艺,冷凝器负荷减少了 65% 以上,再沸器热负荷减少了 55%。该萃取回收工艺实现了废水资源化的目标,同时该工艺相比传统双效精馏降低了能量消耗。

## 4 结论

(1) 以不同醇类物质的分配系数和选择系数为

依据,选择正辛醇为萃取剂。实验测得常压,温度分别为 25、30℃ 时,水-DMF-正辛醇三元物系的液液平衡数据,这 2 个温度下液液平衡组成几乎不变。

(2) 使用 NRTL 模型和 UNIQUAC 模型对测得的平衡数据进行关联,回归出 2 模型的二元交互作用参数,并用这 2 种模型预测该三元体系的液液平衡,结果表明,UNIQUAC 模型所得预测值和实验值的组分偏差更小,所以 UNIQUAC 模型对于该三元物系更加适合。

(3) 采用了萃取-精馏回收工艺流程图,并对萃取塔和 2 个减压精馏塔进行优化模拟,与传统工业双效精馏工艺进行能耗对比,该工艺比传统工艺冷凝器负荷减少约 65%,再沸器负荷减少约 55%,实现了废水资源的回收处理,并达到了节能降低成本的目标。

## 参考文献

- [1] 李殿卿,刘大壮,王福安.对羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸、苯甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸在 *N,N*-二甲基甲酰胺中的溶解度[J].高校化学工程学报,2001,15(3):258-261.
- [2] 丁立,周荣琪,段占庭.制药废水中回收乙腈与 DMF[J].精细化工,2002,17(3):140-142.
- [3] 杨磊.DMF 合成革废水综合处理工艺研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [4] 刘志国.DMF 废水资源化无害化处理研究[D].南京:南京工业大学,2005.
- [5] Florida.Municipal wastewater reclamation and reverse osmosis[C]. Biennial:Proceedings of the National Water Supply Improvement Association,1990.
- [6] 王为,谢凯娜.DMF 对制革废水处理的影响及处理方法[J].中国皮革,2005,34(19):36-37.
- [7] Okazaki M, Hamada T, Fujii H. Development of poly(vinyl alcohol) hydrogel for wastewater cleaning. 2. treatment of *N,N*-dimethylformide in wastewater with poly(vinyl alcohol) gel with immobilized microorganisms[J]. Appl Poly Sci, 1995, 58(12): 2243-2249.
- [8] Bromley-Challenor K C A, Caggiano N, Knapp J S. Bacterial grow on dimethylformamide: Implications for the biotreatment of industrial wastewater[J]. Indus Microbiol Biotechnol, 2000, 25(1): 8-16.
- [9] 乌锡康.有机废水治理技术[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [10] 徐明仙,林春棉,周红艺.超临界水氧化改善有机污染物可生化性的研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(3):24-26.
- [11] Akasaki, Masateru. Treatment of dimethylformamide; JP, 4018983 [P]. 1992-02-23.
- [12] 郭新连,杨德明.多效顺流精馏回收 DMF 的工艺[J].江苏工业学院学报,2008,20(3):18-21.
- [13] 方静,李春利,宋博.制药行业 DMF 废水处理新工艺[J].环境工程,2009,27(4):32-39.
- [14] 方静,李春利,王洪海.萃取分离低浓度 DMF 含盐废水的液-液平衡[J].石油学报,2011,27(1):123-129.
- [15] 郑辉东,顾尧,王良恩.双效精馏-吸附联合工艺处理 DMF 废水[J].中国环保产业,2015,(6):50-52. ■