

# 基于双效提浓的 DMF 废水分离节能研究

高晓新\*, 朱碧云, 顾强, 林方毅, 朱峰, 杨德明  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**针对传统的 DMF 回收工艺存在能耗高的问题,提出了双效提浓工艺流程。利用 Aspen Plus 化工软件进行模拟,选用 NRTL 热力学模型,分别研究了 3 种不同进料浓度相对应的提浓度对节能效果的影响。以年总费用最低为目标函数,模拟了双效提浓、双效提浓热集成和双效提浓 MVR 热泵工艺并确定最佳工艺条件。研究表明,处理浓度分别为 10%、20%、50% 的 DMF 废水时,最佳的提浓度分别为 60%、60%、70%;与常规精馏相比,双效提浓热集成工艺的 TAC 分别降低了 7.35%、12.91%、6.01%;双效提浓热泵工艺的 TAC 分别降低 62.25%、65.62%、41.27%。

**关键词:**DMF 废水;提浓;MVR 热泵;节能

**中图分类号:**TQ021.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)10-0159-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.038

## Energy conservation research on separation of DMF containing wastewater based on double-effect concentrating

GAO Xiao-xin\*, ZHU Bi-yun, GU Qiang, LIN Fang-yi, ZHU Feng, YANG De-ming  
(College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** To solve the problem of high energy consumption in traditional DMF recovery process, the double-effect concentrating process is proposed. The influences of concentrating for three different feed DMF concentrations on the energy conservation effect are studied through simulation by Aspen Plus based on the NRTL thermodynamic model. With the minimum annual total cost (TAC) as objective function, the optimal energy conservation process conditions are determined by simulating three processes such as double-effect concentrating, double-effect concentrating plus heat integration and double-effect concentrating plus MVR heat pump distillations. The results show that when the wastewater with DMF contents of 10%, 20% and 50%, the optimal concentrating targets are 60%, 60% and 70% correspondingly. Comparing with the conventional distillation, the TAC for double-effect concentrating plus heat integration process decreases by 7.35%, 12.91% and 6.01% respectively upon three DMF contents, that of double-effect concentrating plus MVR heat pump process can save TAC by 62.25%, 65.62% and 41.27% respectively.

**Key words:** DMF containing wastewater; concentrating; MVR heat pump; energy conservation

*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)可与大多数的不饱和烃和芳烃混溶,被称作为“万能溶剂”<sup>[1]</sup>。在制药、合成纤维、人造皮革等工业生产过程产生了大量的 DMF 废水<sup>[2-3]</sup>。DMF 废水毒性大,稳定性高,直接排放不仅会造成大量的资源浪费,也会引起严重的环境污染问题<sup>[4-6]</sup>。传统的精馏方法中分离所占能耗较高<sup>[7]</sup>。杨德明等<sup>[8]</sup>研究了不同浓度的 DMF 回收的多效精馏工艺;许杰文等<sup>[9]</sup>和胡湖生等<sup>[10]</sup>利用活性炭吸附处理低浓度 DMF 废水;赵舜华等<sup>[11]</sup>提出了两级减压和常压组合的工艺流程处理合成皮革生产废水中的 DMF。

精馏提浓是利用压力不同的 2 个塔,通过其中 1 塔物料提浓来达到节能降耗的目的。在提浓的基础上引入机械蒸汽再压缩(MVR)热泵精馏<sup>[12-13]</sup>

和热集成技术<sup>[14]</sup>。这 2 种技术可以通过不同的方式充分利用塔顶蒸汽的冷凝潜热来给塔釜供热,一定程度上改善了传统分离的热力学效率较低的问题。相关方面的双效提浓精馏节能技术研究很少见报道。本文中为类似低浓度的 DMF 废水的相关分离工艺提供一条经济可行的节能路线,具有很高的经济价值和社会价值。

## 1 基础数据与评价指标

### 1.1 基础数据

规定 DMF 废水在常温(25℃)、常压(0.1 MPa)下以处理量 5 000 kg/h 进入预热器预热到泡点后进塔内分离,其中 DMF 含量分别为 10%、20%、50% (质量分数,下同),对应的水含量分别为 90%、

收稿日期:2017-03-10;修回日期:2017-07-30

基金项目:江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心项目(ACGM2016-06-014)

作者简介:高晓新(1979-),男,博士,副教授,研究方向为化学工程,通讯联系人,0519-86330255, gxx@cczu.edu.cn。

80%、50%。要求塔釜 DMF 产品纯度 ≥ 99.8%。塔顶采用冷却水冷却(进出口温度分别取 33、39℃),塔底采用 0.6 MPa 饱和水蒸汽加热。

物性方法的选择对模拟结果的准确性有很大的影响,根据文献[15-16]中实验得到的气液平衡数据,回归的结果表明 NRTL 物性模型适合该体系。选用 Aspen Plus 软件中的 RadFrac 模拟精馏塔,填料类型采用带孔板波纹(MELLAPAK)的规整填料。

### 1.2 评价指标

以年总费用 TAC (total annual cost) 作为整个精馏工艺的经济效益评价指标, TAC 包括操作费用 OC (operating cost) 和设备费用 CI (capital investment) 2 部分, OC 包括塔顶冷却水费用、塔底加热蒸汽费用、压缩机电费等; CI 包括精馏塔、压缩机和换热器等设备费用; 塔的裙座以及内部零件等占整个 TAC 较小的比重, 所以在整个工艺中不予计算。具体计算公式<sup>[17]</sup>如下:

$$TAC = OC + CI \quad (1)$$

$$OC = C_B \cdot (7\,200 \times 3\,600) \cdot (Q_B/r_B)/1\,000 + C_W \cdot (7\,200 \times 3\,600) \cdot (Q_C/4.18 \times 6)/1\,000 \quad (2)$$

$$CI = \{C_C \cdot [1.35 \times (0.35 \times N_T) \cdot \pi D^2/4] + C_A \cdot A_T\} / \beta \quad (3)$$

式中,  $C_B$  为蒸汽单价, 元/t;  $Q_B$  为塔底热负荷, kW;  $r_B$  为水蒸汽冷凝潜热, kJ/kg;  $C_W$  为冷却水单价, 元/t;  $Q_C$  为塔顶热负荷, kW;  $C_C$  为塔器造价系数, 元/m<sup>3</sup>;  $N_T$  为理论塔板数;  $D$  为塔径, m;  $C_A$  为换热器造价系数, 元/m<sup>2</sup>;  $A_T$  为换热器总传热面积, m<sup>2</sup>;  $\beta$  为设备折旧年限。

## 2 分离含 DMF 废水的不同精馏工艺

### 2.1 常规单塔精馏工艺模拟

分别以 DMF 浓度为 10%、20%、50% 的 DMF 废水作为原料。传统的分离方法如图 1 所示。

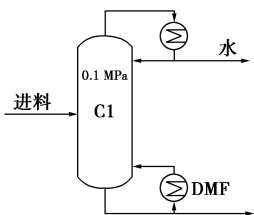


图 1 传统单塔精馏工艺

原料在常温常压下进入预热器, 预热到泡点进入塔内分离。塔釜可以得到高浓度 DMF 产品。通过设计规定模块 (Design Spec) 优化塔顶采出量和回流比; 利用灵敏度分析模块 (Sensitivity Analysis

Module) 优化精馏塔各项参数。常规分离的模拟结果见表 1。由优化得到的塔顶、塔底热负荷和各设备参数计算 TAC。可见, 随着进料浓度的增大, 能耗逐渐降低, TAC 也逐渐减小。

表 1 常规单塔精馏工艺结果

项目	10% DMF	20% DMF	50% DMF
塔板数/块	42	30	35
操作压力/MPa	0.1	0.1	0.1
再沸器负荷/kW	4272.61	3935.85	2565.88
操作费用/万元	1327.85	1221.38	794.26
设备年费用/万元	16.18	13.67	9.11
TAC/万元	1343.93	1235.05	803.37

### 2.2 双效提浓工艺

针对传统的单塔精馏的能耗较高和塔顶塔底温差较大等问题, 提出了双效提浓分离工艺。双效提浓流程中, 通过优化高压塔的塔顶温度和低压塔的塔釜温度 (满足 10℃ 换热温差), 负压有利于增大 DMF-H<sub>2</sub>O 体系的相对挥发度, 确定高压塔 (0.1 MPa) 作为提浓塔, 低压塔 (0.0145 MPa) 作为分离塔。流程如图 2 所示。

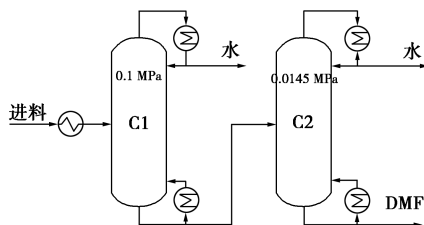


图 2 双效提浓精馏工艺

分别处理含 10%、20%、50% 的 DMF 废水, 原料经过预热器进入塔内分离。高压塔塔釜得到纯组分的 DMF, 塔底通过设计规定优化出口的 DMF 浓度, 在保证塔顶产品纯度 (99.8%) 的基础上, 以 TAC 最小为目标, 得到塔釜最佳 DMF 浓度。高压塔塔底物料进入低压塔重新分离, 塔釜得到高纯度的 DMF 产品。塔底提浓优化结果见图 3~图 5。

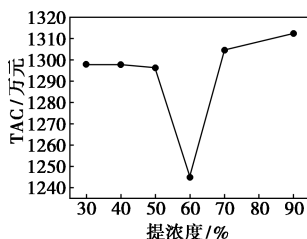


图 3 10% DMF 提浓精馏工艺

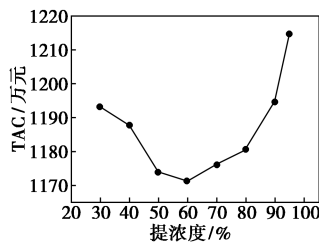


图4 20% DMF 提浓精馏工艺

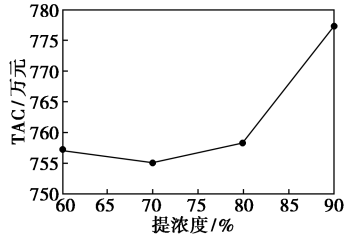


图5 50% DMF 提浓精馏工艺

可以看出,对于进料浓度为 10% DMF 废水最佳提浓度为 60%;对于 20% DMF 废水最佳提浓度为 60%;对于 50% DMF 废水最佳提浓度为 70%。对于双效提浓分离,一方面可以利用高压塔的塔顶蒸汽的冷凝潜热给低压塔的塔釜加热,提高能量的利用效率;另一方面低压塔还可以降低塔底温度,提高热力学效率。

双效提浓工艺模拟结果如表 2 所示。由模拟结果可知,对于 10%、20%、50% DMF 进料浓度而言,不同进料浓度节能效果不同;双效提浓精馏工艺较常规单塔精馏相比可分别节能 7.35%、12.91%、6.01%。

表 2 不同 DMF 进料浓度模拟结果

项目	10% DMF 进料		20% DMF 进料		50% DMF 进料	
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
塔板数/块	50	50	50	50	50	64
操作压力/MPa	0.1	0.0145	0.1	0.0145	0.1	0.0145
换热面积/m <sup>2</sup>	45875.11		53313.16		43957.34	
冷凝器负荷/kW	3745.28	319.93	3030.44	651.83	1812.37	1040.86
再沸器负荷/kW	3745.28	88.71	3425.76	593.13	1659.48	928.41
TAC/万元	1245.13		1171.35		755.09	

### 2.3 双效提浓热集成工艺

在压力优化的基础上,高压塔的塔顶和低压塔的塔釜满足了最低换热温差 10℃。双效提浓热集成精馏工艺流程如图 6 所示。通过热量匹配发现,高压塔的塔顶蒸汽冷凝的气化潜热可以供给低压塔的塔釜加热。

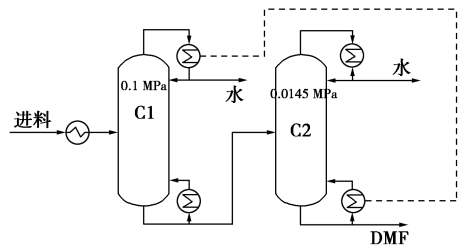


图6 双效提浓热集成精馏工艺

双效提浓热集成精馏免去了传统高压塔的外界冷凝水的冷却费用,节约了大量高品位蒸汽,降低塔釜蒸汽费用。热集成的节能效果如表 3 所示。

表 3 不同 DMF 进料浓度热集成模拟结果

项目	10% DMF 进料	20% DMF 进料	50% DMF 进料
C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> 压力/MPa	0.1/0.0145	0.1/0.0145	0.1/0.0145
C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> 塔釜温度/℃	106/89	105/90	121/91
总塔板数/块	112	100	114
换热面积/m <sup>2</sup>	45051.11	43865.75	35199.63
塔顶热负荷/kW	4065.21	3682.27	2353.23
塔底热负荷/kW	4246.47	4018.89	2587.89
外供热负荷/kW	8134.26	6514.90	3084.29
年总费用/万元	1219.46	999.68	486.38

由表 3 数据看出,随着进料中 DMF 含量的逐渐升高,热集成的节能效果更加明显。对于 10%、20%、50% DMF 进料的年总费用和常规单塔分离工艺相比分别降低了 9.26%、25.67%、39.46%。显然,提浓基础上的热集成工艺节能效果很明显。

### 2.4 双效提浓 MVR 热泵工艺

双效提浓 MVR 热泵工艺是对塔顶蒸汽压缩再次利用的节能技术,高品位蒸汽的利用可以达到节能降耗的目的。双效提浓 MVR 热泵工艺流程如图 7 所示。在最佳提浓的基础上引入 MVR 热泵精馏。将塔顶蒸汽通过压缩机直接压缩,二次蒸汽冷凝潜热给塔釜供热。

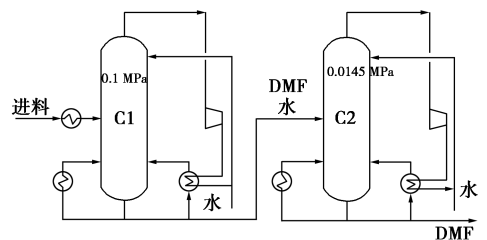


图7 双效提浓 MVR 热泵工艺流程

在满足最小换热温差(10℃)基础上,优化压缩机的压缩比。以 TAC 最小为目标,优化各个工艺参

数和设备参数。双效提浓 MVR 热泵精馏工艺模拟结果见表 4。

表 4 双效提浓 MVR 热泵工艺模拟结果

项目	10% DMF 进料	20% DMF 进料	50% DMF 进料
总塔板数/块	112	100	114
操作压力/MPa	0.1/0.0145	0.1/0.0145	0.1/0.0145
压缩比	1.5	1.7	2.8
塔顶负荷/kW	4065.21	3682.27	2353.23
塔底负荷/kW	4246.47	4018.89	2587.89
外供热负荷/kW	821.12	1640.27	2624.73
TAC/万元	467.03	499.17	471.83

双效提浓基础上的 MVR 热泵工艺主要增加的是压缩机的费用,而操作费用有较大的降低。根据模拟结果可知,多效提浓基础上的 MVR 热泵工艺比常规精馏节能效果更好,TAC 分别降低 65.25%、65.62%、41.27%。不同进料浓度,MVR 热泵工艺的效果不同。

### 3 结论

对于不同浓度的 DMF 废水,DMF 浓度越高,常规分离所需能耗较低,投资总费用较低;不同浓度的 DMF 废水,最佳提浓度不同;与常规单塔精馏相比,双效提浓热集成精馏工艺的 TAC 分别降低 9.26%、25.67%、39.46%,而双效提浓 MVR 热泵工艺的 TAC 分别减少 65.25%、65.62%、41.27%,节能效果相对明显。对于处理类似 DMF 废水工艺,采用提浓基础上的节能方案可以达到较好的节能效果和经济效益。

### 参考文献

- [1] 刘兴泉,唐毅,戴汉松,等.*N,N*-二甲基甲酰胺的生产与应用[J].化工科技,2002,10(1):46-49.
- [2] 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.
- [3] 杨德明,陶磊.基于多级蒸汽机械再压缩热泵的稀 *N,N*-二甲基

甲酰胺水溶液蒸馏浓缩工艺[J].石油化工,2012,41(11):1298-1301.

- [4] Rafael M, Charin, Marcos L, *et al.* Phase equilibrium data and thermodynamic modelling of the system (propane+DMF+methanol) at high pressures [J]. J Chem Thermodynamics, 2011, 43(1):413-419.
- [5] 李陆明,王明龙,孙晓楼,等.二甲基甲酰胺作业工人肝肾损害和尿中甲基甲酰胺含量的关系[J].中华劳动卫生职业病杂志,2004,22(4):270-271.
- [6] 刘治国.DMF 废水资源无害化处理研究[D].南京:南京工业大学,2005.
- [7] 任海伦,安登超,朱桃月,等.精馏技术研究进展与工业应用[J].化工进展,2016,35(6):1606-1626.
- [8] 杨德明,郭新连.多效精馏回收 DMF 工艺的研究[J].计算机与应用化学,2008,25(10):1202-1206.
- [9] 许杰文,于飞,张金辉,等.改进干法精馏装置低 DMF 含量废气回收研究方案[J].当代化工,2005,34(6):369-373.
- [10] 胡湖生,杨明德,叶血清,等.萃取-吸附法处理二甲基甲酰胺(DMF)废水的实验研究[J].环境科学研究,2004,17(4):40-44.
- [11] 赵舜华,宋锡瑾,张景铸,等.合成革生产废水中 DMF 的节能回收新工艺[J].化工进展,2007,26(9):1347-1350.
- [12] Li H, Cong H, Li X, *et al.* Systematic design of the integrating heat pump into heat integration distillation column for recovering energy [J]. Appl Therm Eng, 2016, 105(2):93-104.
- [13] Shahandeh H, Jafari M, Kasiri N, *et al.* Economic optimization of heat pump-assisted distillation columns in methanol-water separation [J]. Energy, 2015, 80(3):496-508.
- [14] Kiran B K, Jana A K. A hybrid heat integration scheme for bioethanol separation through pressure-swing distillation route [J]. Sep Purif Technol, 2015, 142(3):307-315.
- [15] 方静,李春利,王洪海,等.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.
- [16] 叶长燊,林诚,邱挺.*N,N*-二甲基甲酰胺-三氯甲烷-水体系液液相平衡数据的测定与关联[J].高校化学工程学报,2009,23(2):183-186.
- [17] Gao Xiaoxin, Ma Zhengfei, Ma Jiangquan, *et al.* Application of three-vapor recompression heat-pump concepts to a dimethylformamide-water distillation column for energy savings [J]. Energy Technol, 2014, 2(1):1-8. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.chemmedia.com.cn/>

GOTOWEB/comtribute.html.