

工业技术

含硝废硫酸常压处理工艺的模拟及优化

李建昌, 訾 灿*, 梁晓锋, 刘华杰, 刘 涛
(天津大学浙江绍兴研究院, 浙江 绍兴 312300)

摘要:以石英精馏设备为基础,结合含硝废硫酸物性及分离要求,建立了含硝废硫酸脱硝-浓缩常压处理工艺,并采用 Aspen 软件完成工艺模拟。以理论板数、进料位置、回流比、塔顶采出量为自变量,以脱硝塔塔底物料硫酸质量分数及有机物质量分数、浓缩塔塔顶及塔底物料硫酸质量分数为因变量,完成脱硝塔和浓缩塔的灵敏度分析,优化了工艺设计运行参数。脱硝后的废酸中有机物质量分数小于 100×10^{-6} ,可避免硫酸浓缩过程有机物结焦;浓缩最终得到 98% 浓硫酸,硫酸回收率超过 99.9%,实现了硝化废硫酸的资源再利用。

关键词:硝化;废酸; Aspen Plus; 精馏; 模拟

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0209-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.039

Simulation and optimization on normal pressure treatment process for nitrates-containing spend sulfuric acid

LI Jian-chang, ZI Can*, LIANG Xiao-feng, LIU Hua-jie, LIU Tao
(Zhejiang Shaoxing Research Institute, Tianjin University, Shaoxing 312300, China)

Abstract: According to the characteristics of nitrates-containing spend sulfuric acid and separation requirement, a normal pressure treatment process consisting of denitration and concentration based on quartz distillation equipment is developed for the treatment of nitrates-containing spend sulfuric acid. The process is simulated and optimized with Aspen Plus software. The sensitivity analysis for denitration tower and concentration tower is completed, and the process design operation parameters are optimized through taking the number of theoretical plates, feed position, reflux ratio, and top recovery as independent variables, and the mass fractions of sulfuric acid and organic matter at the bottom of denitration tower, and the mass fraction of sulfuric acid at the top and bottom of concentration tower as dependent variables. It is found that under the optimum process conditions, the coking phenomenon in concentration tower can be avoided if the organic content in the denitration tower bottom is below 100 ppm. After concentration, concentrated sulfuric acid with a purity of 98% is obtained, and the recovery rate of sulfuric acid exceeds 99.9%.

Key words: nitrification; spend acid; Aspen Plus; distillation; simulation

硝化反应是一种重要的化工反应过程,广泛应用于染料、医药、农药等精细化工领域^[1-2]。硝化反应过程常采用浓硫酸与硝酸的混酸系统作为硝化试剂,生产过程产生大量含硝废硫酸,加剧了硝化反应过程的环境风险,如何实现含硝废硫酸的回收再利用成为化工行业关注的焦点^[3]。常见的含硝废酸的组成为质量分数 H_2SO_4 65%~70%、 HNO_3 1%~6%、有机物 0.5%~5%,如二硝基甲苯(DNT)硝化废酸^[4]、甲苯二异氰酸酯(TDI)硝化废酸^[5]。现有含硝废酸处理工艺可分脱硝单元及硫酸浓缩单元2部分。在脱硝单元中完成硝酸及有机物的脱除,使得混酸变为单一组成的硫酸;在硫酸浓缩单元,由于受到设备材质腐蚀及加热介质的限制,目前主要采

用真空浓缩工艺,通过减小系统压力降低浓硫酸的沸点,实现硫酸提浓^[6-7]。但是,真空浓缩的工艺存在工艺复杂、运行能耗高等缺点。此外,现有研究主要是针对含硝废硫酸的处理工艺研究,缺少对设备运行参数设计优化的剖析。本文中拟采用 Aspen 化工流程模拟软件,对含硝废酸处理工艺进行模拟,并对工艺方案进行设计优化,为工业化生产操作提供理论依据。

1 工艺流程建立

以二硝基甲苯(DNT)硝化废酸处理为例,含硝废硫酸的组成包括 H_2SO_4 、 HNO_3 、DNT、 H_2O ,质量分数分别为 70%、2%、1%、27%,温度为 50℃,排放量

收稿日期:2022-05-18;修回日期:2023-02-17

作者简介:李建昌(1987-),男,博士,高级工程师,研究方向为精细化工产品的生产工艺、连续化生产工艺、工业废酸废水的绿色化处理工艺开发, jx-leejianchang@163.com;訾灿(1991-),男,博士,工程师,研究方向为绿色化工工艺开发、多相流反应器设计,通讯联系人, zican1213@163.com。

为 500 kg/h。回收的硫酸质量分数为 98%，以满足硝化混酸循环套用标准。现有硫酸浓缩过程由于受到设备腐蚀及加热介质的限制选择真空操作，存在工艺复杂、能耗高的缺陷。石英玻璃具有高温耐腐蚀性的特性^[8]，可在常压下实现硫酸浓缩，已在工业生产中得到应用。

本文中以石英精馏塔设备为基础，分析废酸特性及生产要求，建立图 1 所示含硝废硫酸处理工艺流程。整个流程由脱硝塔及浓缩塔 2 部分组成，在脱硝塔中利用硝酸的挥发性以及 DNT 的水蒸汽挥发性脱除废酸中硝酸及有机物^[9]，完成废酸净化。净化后的稀硫酸进入浓缩塔提浓处理，塔顶得到酸性废水，塔底得到浓硫酸。脱硝塔及浓缩塔均采用石英玻璃材质，运行压力均采用常压。

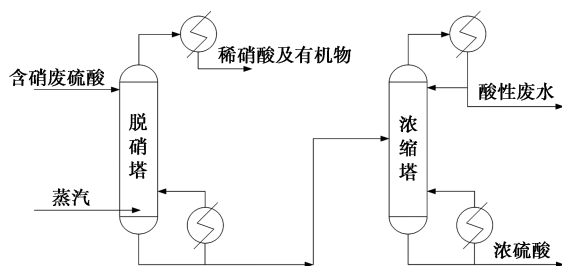


图 1 含硝废硫酸处理工艺流程

2 模拟过程

采用 Aspen Plus 软件 DSTEWU、RadFrac 模型，选用 ELECNRTL 热力学方程^[10-11]，对含硝废酸处理工艺流程进行模拟。首先根据塔底稀硫酸中有机物含量及稀硫酸浓度的要求，对脱硝塔模拟优化。然后，在脱硝塔优化模拟结果的基础上，以塔顶冷凝水 pH 以及塔底浓硫酸浓度为约束变量，完成浓缩塔工艺参数的优化分析。最后，完成含硝废酸处理过程的模拟优化。

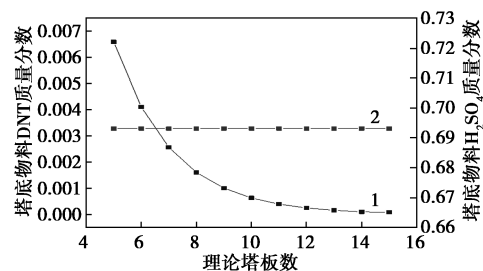
3 脱硝塔模拟优化

脱硝塔的分离要求为塔底物料硫酸质量分数不高于 70%，塔底物料有机物质量分数小于 100×10^{-6} 。脱硝塔的初始模拟条件为：理论板数为 15 块理论板，塔顶无冷凝器，含硝废硫酸进料位置为第 1 块理论板，进料温度为 50℃，进料量为 500 kg/h。蒸汽选用 0.3 MPa 饱和蒸汽，蒸汽进料位置为第 14 块理论板，进料量为 75 kg/h。

3.1 理论板数的优化

理论板数对分离效果有重要影响，由于硝酸挥

发性强，脱硝塔中极易实现硝酸的分离。废酸中有机物沸点较高，通过水蒸汽蒸馏脱除，脱硝塔的理论板数将对有机物脱除效率产生较大影响，理论板数过少达不到分离效果，理论板数过多则造成设备浪费。在保持其他模拟条件不变的情况下，考察理论板数对塔底出料中 DNT 及 H_2SO_4 含量的影响，得到图 2 所示结果。



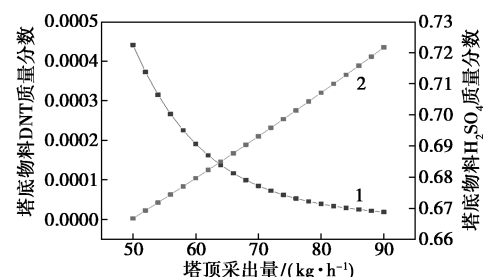
1—DNT 质量分数；2— H_2SO_4 质量分数

图 2 塔底物料 DNT 及 H_2SO_4 质量分数随理论板数的变化

由图 2 可知，随着理论板数的增加，塔底物料中 DNT 含量不断降低，且塔底稀硫酸浓度维持稳定，由此说明理论板数越多 DNT 分离效果越好。当理论板数大于 11 时，塔底物 DNT 质量分数为 63×10^{-6} 且降低速率变缓，因此后续工艺模拟中将脱硝塔理论板数定为 12。

3.2 塔顶采出量的优化

塔顶采出量作为精馏塔操作的重要参数，对塔顶物料组成、塔底物料组成、精馏塔热负荷等参数均产生重要影响。保持其他模拟条件不变，探究塔顶采出量对塔底物料 DNT 及 H_2SO_4 含量的影响，得到图 3 所示结果。由图 3 可知，随着塔顶采出量的增加塔底物料中 DNT 含量逐渐减小，且硫酸浓度线性增加。为满足脱硝塔分离要求，塔顶采出量的操作区间为 68~75 kg/h。塔顶采出量超过 75 kg/h 时，



塔底物料质量分数：1—DNT；2— H_2SO_4

图 3 塔底物料 DNT 及 H_2SO_4 质量分数随塔顶采出量的变化

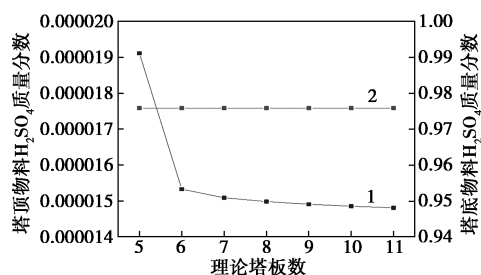
塔底硫酸质量分数超过 70%,硝酸将与硫酸形成亚硝基硫酸,进而导致硝酸分离效果变差。塔顶采出量低于 68 kg/h 时,塔底硫酸中 DNT 质量分数将超过 100×10^{-6} ,增大了硫酸浓缩塔中有机物结焦的风险。综合考虑,在后续模拟中将塔顶采出量确定为 72 kg/h。此时塔底物料中 H_2SO_4 质量分数为 69.6%,硝酸及有机物质量分数分别为 1.5×10^{-6} 、 72×10^{-6} 。

4 浓缩塔模拟优化

浓缩塔的分选要求为塔底硫酸质量分数为 98%,塔顶酸性冷凝水 pH 不小于 4。浓缩塔的初始模拟条件为:理论板数为 11 块理论板,质量回流比为 0.01,脱硝后硫酸的进料位置为第 5 块理论板,进料温度为 175℃,进料量为 503 kg/h。

4.1 理论板数及进料位置的优化

理论板数与进料位置作为精馏塔设计、运行的重要参数,影响塔顶、塔底物料组成。首先探究理论板数对精馏塔分离效率的影响,得到图 4 所示结果。由图 4 可知,在考察的理论板数范围内,随着理论板数的增加,塔顶物料 H_2SO_4 质量分数逐渐减小、塔底物料 H_2SO_4 基本不变。理论板数为 6 时塔顶物料中 H_2SO_4 质量分数变化趋势变缓,因此优选理论板数为 6。

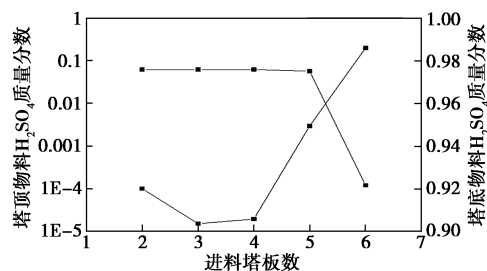


1—塔顶物料 H_2SO_4 质量分数;2—塔底物料 H_2SO_4 质量分数

图4 浓缩塔塔顶、塔底物料 H_2SO_4 质量分数随理论板数的变化

在确定理论板数的基础上,对进料位置进行优化,得到图 5 所示结果。由图 5 可知,随着进料板位置的降低,塔顶硫酸质量分数先减小后增加,塔底硫酸质量分数开始时先缓慢减小后大幅降低。由此可知,在进行硫酸浓缩时,不可以将纯化后的稀硫酸直接通入塔底再沸器内,否则将有大量硫酸被蒸发出体系,一方面造成塔底硫酸浓缩倍数不足,另一方面塔顶冷凝液中硫酸含量过高。根据图 5 所示结果,

浓缩塔进料塔板数优选为 3。

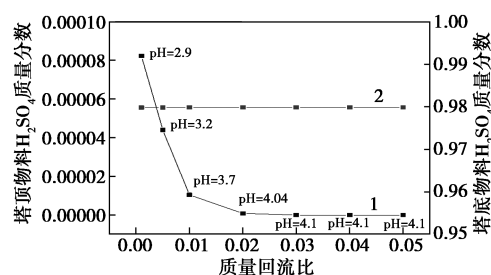


1—塔顶物料 H_2SO_4 质量分数;2—塔底物料 H_2SO_4 质量分数

图5 浓缩塔塔顶、塔底物料 H_2SO_4 质量分数随进料板的变化

4.2 回流比的优化

保持浓缩塔理论板数为 6,进料板数为第 3 块理论板。其他模拟参数不变,考察质量回流比对分离效果的影响结果,模拟结果如图 6 所示。根据图 6 可知,塔底硫酸浓度基本不受回流比的影响,保持在 0.98 处。这是因为硫酸与水的相对挥发性差异很大,硫酸被蒸出的量极少,对塔底硫酸质量分数影响很小。与此同时,图 6 表明随着回流比的增加塔顶出料中硫酸的质量分数不断减小,并在回流比达到 0.02 后减小趋势大幅变缓。计算不同回流比下塔顶出料的 pH,如图 6 所示。当回流比达到 0.02 后,塔顶出料 pH 大于 4,满足设计要求。根据上述分析结果,浓缩塔质量回流比优选为 0.02。



1—塔顶物料 H_2SO_4 质量分数;2—塔底物料 H_2SO_4 质量分数

图6 浓缩塔塔顶、塔底物料 H_2SO_4 质量分数随质量回流比的变化

5 含硝废硫酸处理工艺优化模拟结果

根据优化结果可确定脱硝塔、浓缩塔参数。脱硝塔理论塔板数为 12,塔顶无冷凝器,塔顶采出量为 72 kg/h;浓缩塔理论塔板数为 6,进料塔板数为 3,质量回流比为 0.02。对含硝废酸处理工艺进行整体模拟,得到表 1 所示结果。脱硝塔及浓缩塔均采用常压操作,浓缩塔塔底温度为 331℃,采用石英

材质浓缩塔可以实现工业化生产,浓缩塔再沸器加热方式采用电加热。

表 1 含硝废硫酸处理工艺模拟结果

| 项目 | 脱硝塔 | | 浓缩塔 | |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|
| | 塔顶 | 塔釜 | 塔顶 | 塔釜 |
| 温度/°C | 162 | 176 | 100 | 331 |
| 压力/kPa | 101 | 110 | 101 | 105 |
| 质量流量/(kg·h ⁻¹) | 72 | 503 | 145.9 | 357.1 |
| 质量分数 | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 9.6×10 ⁻⁶ | 0.696 | 8.6×10 ⁻⁷ | 0.98 |
| HNO ₃ | 0.139 | 1.5×10 ⁻⁶ | 5.1×10 ⁻⁶ | — |
| DNT | 0.069 | 7.2×10 ⁻⁵ | 2.4×10 ⁻⁴ | — |
| H ₂ O | 0.792 | 0.304 | 0.9998 | 0.02 |

6 结论

以石英精馏设备为基础,结合生产分离要求及含硝废硫酸特性,建立了含硝废硫酸常压操作的脱硝-浓缩处理工艺。利用 Aspen Plus 软件模拟含硝废硫酸处理工艺过程,分析不同因素对脱硝塔、浓缩塔分离效果的影响,提出含硝废硫酸处理工艺过程的最佳方案:脱硝塔不设塔顶冷凝器,理论塔板数为 12,废酸进料由塔顶进料,塔顶采出量为 72 kg/h。浓缩塔理论塔板数为 6,进料塔板数为 3,回流比为 0.02。脱硝塔及浓缩塔均采用常压操作。

结果表明,优化后的工艺方案能够很好地实现废酸中硝酸及有机物的脱除,并实现硫酸浓缩。脱硝后的废酸中 H₂SO₄ 质量分数小于 70%,有机物质质量分数小于 100×10⁻⁶,保证硝酸脱除效果的同时避

免有机物积累对浓缩阶段结焦的影响。浓缩塔塔顶得到质量分数为 98% 的硫酸,硫酸回收率超过 99.9%,且可通过调节回流比控制塔顶冷凝水 pH。

参考文献

- [1] 刘阳艺红,李斌栋.微反应器中合成 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的连续流工艺[J].现代化工,2018,38(6):140-143.
- [2] 马凯旋,张跃,严生虎,等.邻二氯苯合成 3,4-二氯硝基苯的连续流工艺研究[J].现代化工,2020,40(8):154-157.
- [3] 李崇,周俊,刘瑶,等.我国废硫酸产生及综合利用现状[J].过程工程学报,2018,18(S1):24-34.
- [4] Guggenheim L T. Chemistry, process design, and safety for the nitration industry [M]. Washington DC: American Chemical Society, 2013:61-70.
- [5] 刘百.TDI 生产硝化废酸浓缩技术研究[J].化工管理,2016,(9):72.
- [6] Pravin D, Ghuge P, Sunik S. Extractive distillation configuration for nitric acid dehydration using sulfuric acid as a solvent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, (59):6183-6193.
- [7] 王维超,黄奔平,苟珍.稀硫酸真空浓缩技术在氯碱行业的应用[J].氯碱工业,2020,56(11):21-24.
- [8] 叶志正.一种浓硫酸提纯设备及应用其的提纯工艺:CN111591961A[P].2020-08-28.
- [9] Castillo R, Guerrero G, Lopez J, et al. Design of steam-stripping columns for removal of volatile organic compounds from water using random and structured packings [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, (39):731-739.
- [10] Wang M, Kaur H, Chen C. Thermodynamic modeling of HNO₃-H₂SO₄-H₂O ternary system with symmetric electrolyte NRTL model [J]. AIChE J, 2017, (63):3110-3117.
- [11] 刘艳杰,王彝,潘高峰.乙酸异丙酯回收工艺模拟与优化[J].现代化工,2018,38(9):215-218. ■

巴斯夫投资扩建其大亚湾聚合物分散体生产装置

近日,巴斯夫宣布计划在广东省的巴斯夫惠州大亚湾基地建设第二条生产线,以扩大其聚合物分散体产能。新生产线计划于 2024 年投入运营。

作为全球领先的分散体制造商,巴斯夫不断投资于快速增长的亚洲市场。巴斯夫惠州大亚湾基地的区位优势明显,紧贴华南地区的关键客户。基地生产多种高性能的丙烯酸和丁苯分散体产品,适用于涂料、建筑、胶粘剂、造纸、纺织和包装等行业以及锂离子电池等全新市场。

巴斯夫大中华区分散体业务总监刘帅表示:“此次扩建标志着我们聚合物分散体业务在大中华区发展的

另一大关键里程碑。创新的聚合物分散体对我们的客户在其市场上取得成功至关重要。新增产能会给客户特别是华南市场提供灵活性和可持续的增长。”

巴斯夫亚太区分散体高级副总裁 Bir Darbar Mehta 补充道:“通过全球和亚太研发中心,我们热切希望能为我们的客户提供更可持续的创新产品。例如,大亚湾基地生产着新一代的分散剂产品安固力 Acronal® PLUS 7679,它结合了我们最新的减味(AOR)技术,降低内墙漆的气味,为内墙漆树立全新标杆。”

巴斯夫分散体部门在中国运营着 3 座生产基地,其巴斯夫惠州大亚湾基地于 2012 年开始运营。(单嘉依)