

溶媒废酸水的精馏工艺改造及应用

张小双^{1*}, 李肇宇², 李春利²

(1. 华北制药集团石家庄总厂, 河北 石家庄 050015; 2. 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 经过对溶媒回收工艺模拟分析, 发现实际生产中存在回收能耗高等问题。针对溶媒废酸水回收工艺进行改造, 提出减压工艺方案。通过降低回收塔的操作压力, 增强换热等手段实现能量回收。改造后, 保证工艺中乙酸丁酯充分回收, 废酸水回收工艺蒸汽用量由改造前 3 000 kg/h 降至 1 800 kg/h, 节约低压蒸汽 40%。

关键词: 溶媒回收; 醋酸丁酯; 减压蒸馏; Aspen 模拟

中图分类号: TQ028.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0152-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.038

Retrofit and implementation of distillation process for recycling solvent of acid wastewater

ZHANG Xiao-shuang^{1*}, LI Zhao-yu², LI Chun-li²

(1. North China Pharmaceutical Group Shijiazhuang factory, Shijiazhuang 050015, China;

2. College of Chemical Engineering Science, Hebei University of Technology, Tianjin 30013, China)

Abstract: Through the simulations and analysis on the solvent recovery of penicillin, the vast amounts of energy consumption in recovery process is revealed. In this study, a decompression process is put forward to improve the solvent recovery process. It involves in reducing operation pressure and enhancing the heat recovery in the scheme. The modification maintains the extraction of butyl acetate and brought in an obvious energy-saving effect. The consumption of steam falls from 3 000 kg/h to 1 800 kg/h, saving low pressure steam by 40%.

Key words: solvent recovery; butyl-acetate; vacuum distillation; Aspen simulation

青霉素是最早出现的抗生素, 作为抗菌药物应用广泛^[1]。我国青霉素的工业生产主要经过生物发酵、提纯分离等工序。现阶段, 提纯工艺应用最广泛的是溶媒萃取法^[2-4], 采用溶媒主要包括乙酸丁酯、正丁醇、乙酸乙酯等有机溶剂。青霉素提纯工艺中, 溶媒乙酸丁酯、丁醇用量大, 需要有效回收利用。但由于乙酸丁酯及丁醇的水溶性大, 并且与水形成共沸物, 溶剂回收难度大大增加。

在华北制药集团青霉素溶媒回收过程中发现, 乙酸丁酯废酸水处理工艺存在产品回收率低、能耗过高等缺陷。为提高生产效率, 降低工艺生产成本, 华北制药集团有限责任公司与河北工业大学达成合作意向, 开展废酸水回收工艺优化改进。

1 溶媒回收废酸水处理

改进前废酸水回收塔使用筛孔塔板, 常压操作, 操作流程如图 1。该流程中, 来自提纯工艺的废酸水首先进入储罐 V0101, 并加入碱液, 调节 pH 至中性, 之后由进料泵 P0101 泵入列管式换热器 E0101 管程, 用来冷凝回收塔 T0101 的馏出蒸汽, 然后流入螺旋板换热器 E0102, 与回收塔的塔釜液进行换热,

最后从回收塔塔顶入塔。回收塔塔釜以 375 kPa 低压蒸汽直接加热。回收塔塔顶馏出的蒸汽进入列管式冷凝器 E0101 壳程, 由废酸水原料液冷凝后进入分相罐 V0102, 重相回流进入储罐 V0101, 轻相检测后作为产品采出。塔釜液泵至环保处, 进行废水处理。全塔由减压装置 P0102 从塔顶抽真空。

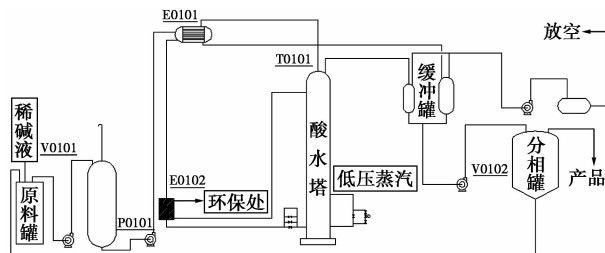


图 1 改造前流程图

废酸水中主要组分包括水、乙酸丁酯、丁醇及少量乙酸、无机盐等杂质(杂质含量极少, 在模拟计算中可忽略)。本文中模拟将废酸水进料组成简化为含有水 98.8% (质量分数, 下同), 乙酸丁酯 1%, 丁醇 0.2%。使用 Aspen Plus 对现场采集数据进行模拟运算, 建立废酸水回收流程模型, 模拟运算所采用的参数与生产数据一致。回收工艺以 30 m³/h 速度

进料,原废酸水回收工艺塔常压操作,塔釜蒸汽用量为3 000 kg/h,平均每吨废酸水消耗蒸汽0.1 t,计入表1。

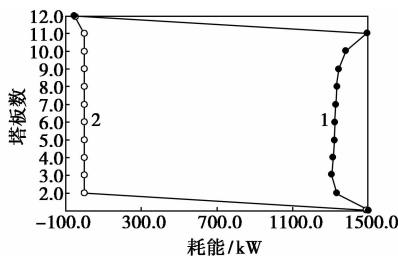
表1 原工艺模拟参数表

操作参数	改造前
酸水塔板数	12
进料量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	30
进料质量分数/%	丁酯1.0,丁醇0.2,水98.8
酸水塔进料温度/ $^{\circ}\text{C}$	77
酸水塔操作压力/kPa	101.3
全塔压降/kPa	2
蒸汽消耗量/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	3000

2 废酸水工艺改造

2.1 改造分析

经过模拟废酸水工艺流程,绘制出废酸水塔的S-H图(图2)。从图2中可看出,2~11块塔板耗能均在1 300 kW以上,各层塔板上的耗能远高于实际用量,蒸汽用量过大造成大量的能量被浪费。



1—理想耗能曲线;2—实际耗能曲线

图2 废酸水塔S-H曲线图

通过对废酸水回收工艺模拟数据的整理分析,认为造成工艺能耗较大原因归纳为以下2点^[5]。

(1)原工艺为常压操作,组分间的相对挥发度

(上接第151页)

有效降低了水的硬度。同时也降低了氯离子浓度,有效控制了碳钢、不锈钢等冷却设备的腐蚀。该装置简单、节能且易于维护,不需要化学处理,可以广泛应用于工业循环水处理中。

参考文献

- [1] Leonard D Tijing, Kim Hang Young, Lee Dong Hwan. Physical water treatment using RF electric fields for the mitigation of CaCO_3 fouling in cooling water[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, 53: 1426-1437.
- [2] Young I Cho, Lane, W Kim. Pulsed-power treatment for physical water treatment[J]. International Communications in Heat and Mass

小,分离相对困难,在相同塔板数的情况下,需要较大回流量才可实现分离要求。处理废酸水过程中,由于共沸物中水含量很大,使得在分离过程中耗能过大。

针对能耗原因,进一步分析。如图3所示,为乙酸丁酯-水物系做不同压力下的 $T-x-y$ 曲线。图3中曲线从上至下依次为常压、50、15 kPa下的二元气液平衡曲线。随着压力降低,水-丁酯中共沸组成的水质量分数降低,分别为0.30、0.28、0.25,共沸点也随之降低,分别为91.2、81.3、46.9 $^{\circ}\text{C}$ 。当回收塔采取减压操作,随着压力下降,共沸物的共沸点下降,共沸物蒸发所需要的气化热降低,塔釜热负荷降低^[6]。同时,在减压操作下,全塔操作温度下降,同等级蒸汽的气化潜热增加。回收塔塔釜的蒸汽需求量从而降低,减压改造初步模拟数据如表2。

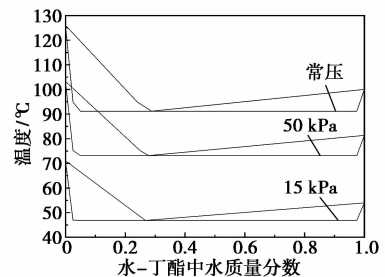


图3 不同压力下汽液平衡曲线

表2 减压模拟参数

操作压力/kPa	全塔温差/ $^{\circ}\text{C}$	蒸汽消耗量/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	塔顶产品质量分数/%			塔顶产品质量流量/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)
			水	丁醇	丁酯	
101	2.2	3000	74.9	9.6	15.5	2024
75	2.3	2680	75.3	9.6	14.7	2115
50	2.7	2350	75.5	9.6	14.9	2112
15	3.2	1750	82.5	2.3	15.2	2047
5	5.1	800	56.4	0.4	43.1	699

Transfer, 2005, 32: 861-871.

- [3] Tijing L D, Kim H Y, Lee D H, et al. Use of an oscillating electric field to mitigate mineral fouling in a heat exchanger[J]. Experimental Heat Transfer, 2009, 22: 257-270.
- [4] Quan Zhenhua, Chen Yongchang, Ma Chongfang, et al. Experimental study on anti-fouling performance in a heat exchanger with low voltage electrolysis treatment[J]. Heat Transfer Engineering, 2009, 30(3): 181-188.
- [5] 张安龙,李凯,王飞朋,等.板式电化学水处理装置在循环水处理中的应用[J].武钢技术,2011,49(2):36-38.
- [6] 黄嘉顺,袁善庆.变频式直流脉冲电磁水处理技术[J].工业水处理,2007,27(3):10-12.
- [7] 张帆,吕效平,韩萍芳,等.超声用于循环冷却水灭菌[J].化工进展,2011,30(7):1431-1434. ■

(2)原工艺中,废酸水进回收塔温度为 77℃,回收塔顶温度 98℃,塔釜温度 101℃,回收塔塔顶和塔釜温度比较高,与原料液换热时温差较大,热损失较大,热量利用不充分,塔釜排出的液体热量回收率低。

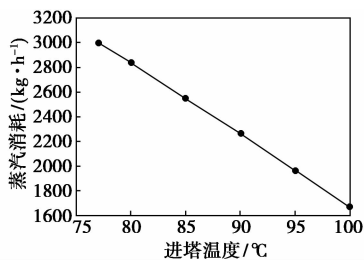


图 4 不同进料温度下蒸汽消耗量

图 4 为蒸汽消耗量与废酸水塔进料温度关系图,进料温度样本分别选取 77、80、85、90、95、100℃(塔内温度范围为 98~101℃)。图 4 表明,回收工艺中,在产品纯度及产量相同的条件下,随酸水进塔温度升高,蒸汽消耗量降低。由于模拟设定全塔操作条件不变,塔顶温度不变,所以减小废酸水塔进料温度与回收塔内温度温差,回收塔塔釜热负荷随之降低。废酸水处理采用直接加热方式,当增大蒸汽用量,引入蒸汽冷凝水随之增加,塔釜液流量增大,塔釜液热量损失也将增大。因此,在改造过程中应适当调整进料状态,减小与塔内温度温差,并可增大热量回收,优化节能效果。

2.2 改造模拟及效果

以原废酸水工艺模型进行模拟,分别核算不同压力下的蒸汽消耗量、全塔温差及塔顶采出产品组成等数据,所得结果计入表 2。随着全塔操作压力降低,全塔温差增大,物系组分间的相对挥发度进一步增大,有利于塔顶酸水中丁酯-水分离(真实减压精馏生产,全塔压降比模拟值 2 kPa 更大,在实际改造中,必须重新估值)。其中,5 kPa 及 15 kPa 操作压力下蒸汽消耗量相对较少,作为备选方案。

实际改造时,需要结合现有设备条件,协调改造成本与能量回收效益^[7]。5 kPa 压力下,塔顶出料的温度在 30.9℃,塔内操作温度与环境温度接近,导致塔顶冷却介质的消耗量上升。塔内各塔板上的组分质量分数如表 3,模拟结果显示,6~12 塔板上丁酯、丁醇质量分数变化不大,塔板利用效果差。因此,减压至 5 kPa 时,需要重新设计塔器。根据现有设备条件,将塔内操作压力设置在 15 kPa 左右相对合理。

表 3 5 kPa 压力下塔板物料组成(质量分数)

塔板数	水	丁醇	乙酸丁酯
1	0.767	0.001	0.231
2	0.841	0.002	0.157
3	0.949	0.002	0.048
4	0.989	0.002	0.008
5	0.996	0.002	0.001
6	0.997	0.003	0.0001
7	0.997	0.003	1.5811e-05
8	0.997	0.003	1.7081e-06
9	0.997	0.003	1.7468e-07
10	0.997	0.003	1.6986e-08
11	0.997	0.003	1.5675e-09
12	0.997	0.003	1.2827e-10

经初步核算,全塔操作压力保持在 15 kPa 左右,在回收塔 T0101 塔顶附近装设减压器 P0102。为增加塔釜液热量回收,于回收塔釜处增设板式换热器 E0103 与螺旋板换热器 E0102 串联,改动后流程如图 5。

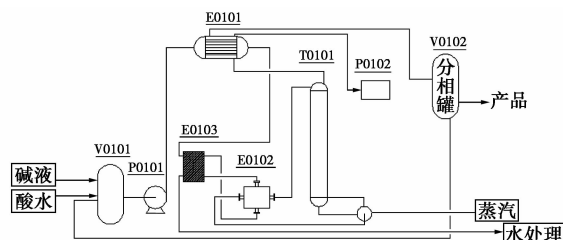


图 5 改造后流程

回收塔改造中采用了由河北工业大学化学工程研究所发明的先进立体传质塔板 CTST。CTST 塔板为新型高效喷射型塔板,具有通量大、分离效率高、操作弹性大等特点,同时适用于易发泡物料,兼具突出的抗堵塞性能,已先后在化工、制药、石化、化肥、维尼纶等行业的数十家大中型企业得到成功推广应用^[8]。改造后蒸汽损耗减少,产品质量有所提升。

采集改造工艺生产数据,回收塔塔内控制点数据和蒸汽消耗量与模拟值完全吻合。通过模拟数据对比,对原工艺与改造工艺进行分析,如表 4。废酸水塔由塔顶进料,故以进料温度与塔顶温度温差为判断依据。改造前,进料温度低于塔顶温度 20℃,改造后进料温度比塔顶温度高 1℃,进料温度与塔内操作温度温差减小。改造后全塔压降增大,Aspen Plus 改造模拟也需要调整参数设定,将全塔压降设

为 3 kPa。故模拟显示蒸汽消耗量 1 800 kg/h 略大于表 2 中模拟值 1 750 kg/h。全塔温差也随之增大,达到 5℃。

表 4 改造参数对照表

操作参数	改造前	改造后
酸水塔进料温度/℃	77	54
酸水塔顶温/℃	98	53
酸水塔底温/℃	101	58
酸水塔操作压力/kPa	101.3	15
全塔压降/kPa	2	3
塔顶产品流量/(kg·h ⁻¹)	2024	2020
塔顶产品质量分数%	丁酯 15.5, 丁醇 9.6, 水 74.9	丁酯 15.2, 丁醇 1.5, 水 83.3
塔底产品流量/(kg·h ⁻¹)	32512	31368
塔底产品质量分数%	丁酯痕量, 丁醇 0.0012, 水 100.0	丁酯痕量, 丁醇 0.0964, 水 100
蒸汽消耗量/(kg·h ⁻¹)	3000	1800
单位质量料液耗气量 (蒸汽/酸水)/(t·t ⁻¹)	0.1	0.06

改造工艺蒸汽消耗量大大减少,由 3 000 kg/h 降至 1 800 kg/h,节约蒸汽 40%。改造后,处理每吨废酸水仅需 0.06 t 374 kPa 蒸汽。其中塔顶产品流量及其中丁酯含量基本不变,丁醇含量减少,水含量上升。调用 Aspen 中水-丁醇气液平衡数据,可知随着压强降低,水-丁醇的相对挥发度降低。另一个原因是,分相罐中分水相为循环物流,其中水含量较改造前大,导致进塔物流中水含量也随之升高。故塔釜液中丁醇含量升高,丁醇损失较改造之前少量增大。蒸汽用量减少,塔釜液流量减少,由 32 512 kg/h 降到 31 346 kg/h,环保处釜残处理费用随之降低。

可见,改造方案应用减压操作,塔内改为应用 CTST 立体传质塔板,蒸汽消耗量明显降低,生产成本减少,达到了改造预期效果。

2.3 改造费用核算

改进后,酸水塔底温度从 101℃ 下降到 58℃,热公用工程能量核算取 374 kPa 下饱和蒸汽气化潜热代入计算。374 kPa 蒸汽用量由改造前 3 000 kg/h 降低为改造后的 1 800 kg/h,能量节约 704.333 kW。

能量节约 40%,按年生产时间 8 000 h,每吨蒸汽 200 元计算,节省蒸汽量及成本节约 192 万元/a。

由于酸水塔操作温度下降,塔顶气及塔釜液与废酸水进料传热温差降低,相应回收能量减少,塔顶气冷负荷升高。冷公用工程为循环水,按照温降 3~5℃(本例计算取 5℃),花费约 0.5 元/t,多耗费冷凝水用量及成本 14 万元/a。

蒸汽节约与循环水用量减少合计约 178 万元/a(进入环保处塔底水变化未计入其中)。

减压工艺中真空泵额定功率为 7 kW,按工业用电 0.55 元/kWh,耗电花费 3 080 元/a。综上,操作费用可节省约 237 万元/a。减压泵使用防爆真空泵 5 000 元(2 台),所有改造设备包括新增缓冲罐(2 个)、闪蒸罐(1 个)和放空罐(1 个),更换新换热器,管道改动及 CTST 塔板等使用 304 不锈钢材质,工程改造预算 40 万元,实际费用 36 万元左右,2 个月回收成本。

3 结论

通过对溶媒回收工艺减压改造,废酸水处理工艺 374 kPa 蒸汽消耗量由 3 000 kg/h 减少到 1 800 kg/h,比原工艺降低 40%。冷凝水用量减少 28 t/a。废酸水塔塔釜液处理量由 32 512 kg/h 减少至 31 368 kg/h,废水处理成本降低,对环境影响降低。改造成本 2 个月回收。改造工艺为工厂节省约 178 万元/a。

参考文献

- [1] 秦俭. β -内酰胺类抗生素的应用现状[J]. 中国临床医生, 2005, 33(2): 4-5.
- [2] 苗勇, 元平言, 周侗, 等. 青霉素提纯工艺生产现状和研究进展[J]. 中国医药工业杂志, 1999, 30(9): 421-426.
- [3] 潘聚国, 苏国华. 青霉素生产过程中的废丁醋的回收再利用[J]. 黑龙江医药, 2005, 18(3): 215-216.
- [4] 王鹏辉, 孙新华, 马文婵, 等. 青霉素生产废液处理工艺改进[J]. 河北工业科技, 2011, 28(5): 318-320.
- [5] 李春利, 王荣良, 王洪海, 等. 从抗生素生产废酸水中减压蒸馏回收丁醇-醋酸丁酯的方法: CN, 101982450A[P]. 2010-09-30.
- [6] 李鑫钢. 蒸馏过程节能与强化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [7] Chuei-Tin Chang, Jin-Ru Hwang. A multi-objective programming approach to waste minimization in the utility systems of chemical processes[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(16): 3951-3965.
- [8] 李春利, 李柏春. 立体传质塔板及其工业应用[C]. 北京: 中外防腐蚀和分离工程新技术、新产品应用推广大会专集, 2004: 207-209. ■