

撞击流-旋转填料床内络合萃取法 分离醋酸稀溶液实验研究

祁贵生, 刘有智, 焦伟洲

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要:采用撞击流-旋转填料床作为萃取设备, 选用磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂(稀释于煤油中), 对络合萃取法分离醋酸稀溶液过程进行了实验研究。研究表明:在适宜的操作条件下, 撞击流旋转填料床对于磷酸三丁酯与醋酸的络合萃取过程具有良好的萃取传质性能, 萃取级效率高达 98% 以上; 采用三级错流萃取流程, 获得了 94.0% 的醋酸萃取率, 取得了较好的分离效果。以质量分数 15% 的氢氧化钠溶液为反萃取剂, 经反萃取操作后实现萃取剂的再生, 再生后的萃取剂萃取性能无明显变化。综合考虑了萃取剂、萃取设备及萃取工艺对于络合萃取过程的影响, 为络合萃取技术在醋酸稀溶液回收中的应用奠定了基础。

关键词:撞击流-旋转填料床; 络合萃取; 醋酸稀溶液

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)11-0065-03

Experimental research on extraction of acetic acid from dilute solution by chemical complexation impinging stream-rotating packed bed

QI Gui-sheng, LIU You-zhi, JIAO Wei-zhou

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To separate the acetic acid and water, the complexation extraction process in impinging stream-rotating packed bed (IS-RPB) is investigated with the extraction solvent of tributyl phosphate (in kerosene). The results show that the efficiency of mass transfer stage for the complex extraction process of acetic acid and tributyl phosphate is higher than 98% in IS-RPB. After three-stage countercurrent extraction, the extractive ratio of acetic acid is up to 94.0%. The used extraction solvent is regenerated by the back-extraction with NaOH of 15% (mass ratio) and the extraction effect of regenerative extraction solvent is not changed obviously. In this paper, the effect of extraction solvent, extraction equipment and extraction technology on the process of complexation extraction is comprehensively considered, which is a foundation of the industrial application of complexation extraction of acetic acid from dilute solution.

Key words: impinging stream-rotation packed bed; complexation extraction; acetic acid dilute solution

在醋酸的生产过程中及以醋酸为原料或溶剂的产品生产过程中产生大量的醋酸稀溶液^[1-2]。醋酸是一种重要的化工原料, 对其稀溶液进行浓缩回收不仅具有经济性, 而且对于环境保护和资源利用意义重大。但由于醋酸的密度及沸点与水都较为接近, 从低浓度醋酸水溶液中高效低耗地回收醋酸是一项重要的研究课题。

醋酸是一种典型的 Lewis 酸, 宜选用络合萃取分离法^[3-4]。国内外研究学者针对醋酸稀溶液络合萃取过程开展的研究工作主要集中于萃取醋酸的平衡特性、动力学和机理研究等方面, 而对于不同萃取

设备内的萃取试验及工业化应用报道还很缺乏。

撞击流-旋转填料床 (impinging stream-rotation packed bed, IS-RPB) 是结合撞击流与旋转填料床原理研发的一种强化液液混合与传质的设备, 可以使两相液体在高分散、高湍动、强混合以及相界面急速更新的情况下实现接触、混合与传质, 萃取级效率很高^[5-8]。

本文将 IS-RPB 作为萃取设备, 在 20~100 L/h 的实验规模上, 进行络合萃取法分离醋酸稀溶液的中试研究。利用 IS-RPB 强化萃取传质的特性, 以期获得良好的分离效果, 推进络合萃取技术在醋酸

收稿日期: 2007-07-14

基金项目: 山西省青年基金资助项目(2008021009-2); 中北大学青年科学基金资助项目(20080408); 山西省研究生优秀创新项目(20081015)

作者简介: 祁贵生(1974-), 男, 博士生, 讲师; 刘有智(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 长期从事超重力技术基础理论应用研究和无机膜技术研究, 通讯联系人, 0351-3921986, zbdxqgs@126.com。

稀溶液络分离回收中的应用研究进程。

1 实验部分

1.1 模拟醋酸废水的配制

以分析纯冰醋酸与蒸馏水为原料,在实验室配制醋酸稀溶液,模拟含稀醋酸废水。

1.2 络合萃取剂及萃取平衡数据

工业上一般使用具有中等强度的路易斯碱有机胺或磷酸三丁酯(TBP)作为醋酸分离的萃取剂。TBP在从稀水溶液中萃取微量醋酸时的分配系数可达 2.2,它的化学性质稳定,能耐强酸、强碱和强氧化剂,闪点高,操作安全,在水中残留度低,因而是比较实用的萃取剂^[9-10]。由于萃取过程对溶剂物性的要求,一般 TBP 在使用的时候用煤油稀释。

实验测得常温下不同体积分数的 TBP 含量构成的萃取剂对稀醋酸溶液(体积分数 3% 左右)的萃取平衡数据见表 1。从表 1 可以看出,随着 TBP 含量的提高,对于醋酸的平衡分配系数增大,但考虑到 TBP 在水中溶解度等原因,在实验过程中选用萃取剂相中 TBP 质量分数为 60%。

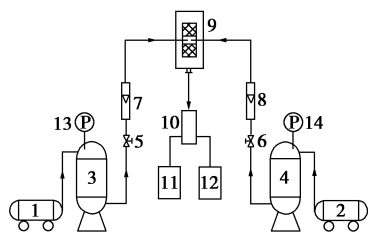
表 1 磷酸三丁酯煤油混合组分与醋酸萃取平衡数据

萃取剂(TBP) 体积分数/%	原料液中醋酸 质量浓度/g·L ⁻¹	萃余相中醋酸 质量浓度/g·L ⁻¹	平衡分配系 数(D)
20	31.2	20.1	0.55
40	31.2	16.0	0.95
60	31.2	12.0	1.60
80	31.2	10.0	2.12
100	31.2	9.9	2.20

注:本平衡数据是在有机相与无机相的体积比为 1:1 的情况下,用锥形瓶在磁力搅拌机上搅拌 20 min 后分相而得到的,分相澄清时间不少于 15 min。

1.3 工艺流程

单级萃取操作的附属装置及流程如图 1 所示。



1,2—空压机;3,4—压力罐;5,6—控制阀;7,8—转子流量计;
9—冲击流-旋转填料床;10—液-液分相器;11,12—贮槽;
13,14—压力表

图 1 冲击流-旋转填料床附属装置及工艺流程

将配制好的稀醋酸溶液(原料液相)与按一定比例混合的 TBP 与煤油(萃取剂相)分别装入压力罐 3、4 中,用空压机 1、2 分别将压力罐加压至 0.3 ~ 0.5 MPa 后,同时打开阀门 5、6,两相液体在压力作用下分别经流量计计量后进入 IS-RPB,两相液体在喷嘴处相向撞击后形成一扇面,混合较弱的雾面边缘进入旋转床的内腔,在离心力的作用下,沿填料孔隙由转鼓内缘向外缘流动,并在此期间进一步混合和传质,完成萃取过程。两相液体在离心力的作用下被甩到外壳内壁,经出料口进入分相器内,分相后,萃取相(络合了醋酸的 TBP 与煤油)和萃余相(少量醋酸与水)分别进入各自的贮槽内。

1.4 实验方法

实验过程在常温下进行,有机相与无机相的操作相比恒定为 1。无机相醋酸浓度用酸碱滴定法测定,有机相醋酸浓度由物料衡算求得。用萃取级效率 η 来表征萃取效果,其定义式为:

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in} - C_{eq}} \times 100\%$$

式中: C 表示溶质的质量浓度;下标 in、out、eq 分别表示进料处、分相后和平衡状态。

先研究撞击初速与旋转床转速 2 个操作参数对于萃取效果的影响规律,确定适宜的操作参数。在此基础上,采用三级错流萃取工艺,对于稀醋酸溶液的浓缩回收过程进行研究,采用氢氧化钠为反萃取剂对富含醋酸的萃取剂进行再生。

2 结果与讨论

2.1 适宜操作参数的确定

2.1.1 撞击流初速对萃取级效率的影响

实验测得的撞击流初速对萃取级效率的影响结果见图 2,旋转床转速为 1 500 r/min。

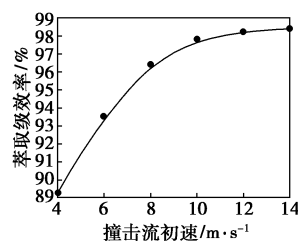


图 2 撞击流初速对萃取级效率的影响

由图 2 可以看出,随着撞击流初速的增加,萃取级效率呈增加的趋势;在撞击初速大于 12 m/s 时,萃取级效率增加的趋势趋于缓和。撞击流初速的增加对萃取效果的强化作用表现在以下 3 个方面:

①使撞击区的湍动程度大大加强,促进了该区域两相液体的湍流扩散,降低了两相的传质阻力;②液体微元在撞击区的聚并分散频率提高,促进了传质;③使得撞击形成的雾面边缘的流体线速度增加,从而使两相流体在填料内缘处的碰撞更为剧烈,强化了萃取传质过程。

2.1.2 旋转床转速对萃取级效率的影响

旋转床转速对萃取级效率的影响规律如图3所示,撞击流初速为12 m/s。

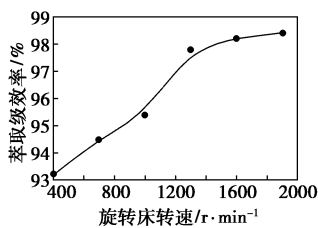


图3 旋转床转速对萃取级效率的影响

由图3可以看出,随着旋转床转速的升高,萃取级效率增大,但增大的趋势逐渐减缓,当旋转床转速超过1600 r/min以后,萃取级效率随旋转床转速增加的幅度已不大。旋转床转速的增加,对萃取效果的加强主要有以下几方面的原因:①填料空隙中的流体微元的尺寸更小,增大了相间传质面积;②液膜的厚度随超重力因子的增加而下降,两相的接触面积也得到了提高;③加快了液体微元的聚并分散频率,从而促进了萃取传质。由此确定的适宜操作参数为撞击流初速12 m/s,旋转床转速1600 r/min。在此条件下,萃取级效率可以达到98%以上,基本达到了萃取平衡。

2.2 三级错流萃取

虽然在IS-RPB内萃取级效率高达到98%以上,但由于60%TBP(煤油)对于醋酸的平衡分配系数仅为1.6,醋酸的单级萃取率只达到60%左右,不能满足分离要求。因此,实验过程中进行了三级错流萃取实验,其实验结果如表2所示。经三级错流萃取后,醋酸总萃取率达到了94%。

表2 三级错流萃取实验结果

醋酸初始 质量浓度/ g·L ⁻¹	一级萃余液 质量浓度/ g·L ⁻¹	二级萃余液 质量浓度/ g·L ⁻¹	三级萃余液 质量浓度/ g·L ⁻¹	醋酸总 萃取率/ %
32.43	12.62	4.98	1.96	94.0

2.3 反萃取

络合萃取法分离醋酸稀溶液工艺过程中,IS-

RPB内醋酸和萃取剂相接触,萃取剂中的TBP与醋酸反应形成萃合物转移至萃取相内。为了使醋酸得以回收,萃取溶剂再生后循环使用,需要进行反萃取操作。

在本实验过程中采用质量分数15%的氢氧化钠溶液为反萃取剂,将IS-RPB作为反萃取设备,对富含醋酸的萃取相进行反萃取操作。萃取相中TBP和醋酸形成的络合物与氢氧化钠反应生成醋酸钠后转入无机相,分相后实现了醋酸与萃取剂的分离。在实验过程中,反萃取率接近100%。将反萃取后得到的萃取剂再用于萃取过程,萃取效果未发生明显的改变。

3 结语

IS-RPB具有优良的萃取传质性能,对于TBP与稀醋酸溶液的络合萃取过程,在适宜的操作条件下,萃取级效率可达98%以上。以体积分数60%TBP为萃取剂,IS-RPB为萃取设备,经三级错流萃取后,醋酸的总萃取率达到94.0%。以质量分数15%的氢氧化钠溶液为反萃取剂,IS-RPB为反萃取设备,获得了良好的反萃取效果,反萃取率接近100%。为经济有效地实现醋酸稀溶液络合萃取分离过程,需综合考虑萃取剂、萃取设备及萃取工艺路线对于分离效果及运行成本的影响。

参考文献

- [1] 李新,汪少朋,刘德威,等.低浓度醋酸水溶液的回收[J].化学工程,1996,24(5):41-44.
- [2] 嫡丽巴哈,杨义燕,戴猷元.醋酸稀溶液的络合萃取[J].高校化学工程学报,1993,7(2):174-179.
- [3] 徐晨.醋酸稀溶液络合萃取过程研究[D].南京:南京工业大学,2004.
- [4] 张春燕,郭文革,刘亚玲.采用萃取-反萃取技术回收废水中的醋酸[J].石油化工环境保护,2004,27(3):30-33.
- [5] 李军平.撞击流-旋转填料床制备纳米硫酸钡的工艺研究[D].太原:华北工学院,2002.
- [6] 欧阳朝斌.撞击流-旋转填料床微观混合性能研究[D].太原:华北工学院,2003.
- [7] 祁贵生.撞击流-旋转填料床萃取性能及应用研究[D].太原:华北工学院,2004.
- [8] 刘有智,祁贵生,杨利锐.撞击流-旋转填料床萃取传质性能研究[J].化工进展,2003,22(10):1108-1111.
- [9] 杨延钊,杨永会,孙国新.不同稀释剂中TBP萃取醋酸的研究[J].高等学校化学学报,1996,17(4):515-518.
- [10] 许林妹,华韬.TBP络合萃取醋酸稀溶液的特性[J].江南大学学报:自然科学版,2004,3(3):299-302. ■