

含醇醚有机废水萃取精馏净化工艺的优化设计

李桂杰¹, 亓军², 杨川箬², 马飞², 张治山^{2*}

(1. 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:采用萃取精馏法,以乙二醇为萃取剂,选择 UNIQUAC 物性方法,基于 Aspen Plus 对含异丙醚和异丙醇的高浓度有机废水的四塔分离回收工艺进行了概念设计和模拟研究。通过分析萃取剂用量对异丙醇/异丙醚/水体系相对挥发度的影响,确定了最佳溶剂比,以再沸器热负荷最小为目标值,确定了各塔最优的理论板数和进料位置。最后,对全流程进行了模拟和经济评价,结果表明,有机废水不仅实现了达标排放,而且具有很大的经济潜力。

关键词:萃取精馏;优化设计;有机废水;模拟

中图分类号:TQ053.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0175-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.045

Optimization design of extractive distillation purification process for organic wastewater containing isopropanol and isopropyl ether

LI Gui-jie¹, QI Jun², YANG Chuan-ruo², MA Fei², ZHANG Zhi-shan^{2*}

(1. College of Material Science and Engineering, SDUST, Qingdao 266590, China;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, SDUST, Qingdao 266590, China)

Abstract: The separation and recovery process of high concentration organic wastewater containing isopropyl ether and isopropyl alcohol is studied by extraction distillation, using ethylene glycol as extractant and UNIQUAC as the extraction method. The conceptual design and simulation study are carried out. The optimum solvent ratio is determined by analyzing the effect of the amount of extractant on the relative volatility of the isopropanol/isopropyl ether/water system. The optimal number of theoretical plates and the feeding position are determined by minimizing the heat load of the reboiler. Finally, the whole process is simulated and evaluated. The results show that the treated organic wastewater not only achieves the discharge standard, but also has great economic potential.

Key words: extractive distillation; optimal design; organic wastewater

异丙醇(isopropanol, IPA)是一种重要的有机化工原料和性能优良的有机溶剂^[1],异丙醚(isopropyl ether, DIPE)是动物、植物及矿物性油脂的良好溶剂,用作色谱分析的标准物质、溶剂及萃取剂,具有很高的附加值^[2]。丙烯-水合成法^[3]生产异丙醇的工业过程中会产生大量含有高浓度异丙醚和异丙醇的有机废水,对其进行分离回收,不仅减少环境污染而且可以避免高价值产品的损失。

异丙醚/异丙醇/水体系的非理想性极强,相互间形成多种共沸物而且存在液-液平衡^[4]。目前,可选择的分离工艺主要有萃取精馏^[5-8]和恒沸精馏^[9-10],而后者由于能耗较大且分离不够彻底,故工业常采用萃取精馏法。本文中乙二醇为萃取

剂,对醇醚有机废水分离回收工艺进行模拟研究,针对废液水含量大的特点,在直接萃取精馏工艺(三塔工艺)的基础上,提出先用一普通精馏塔除去大量水分的四塔工艺并进行优化设计和经济评价,以为实际生产操作和设计提供一定指导。

1 工艺描述

以某厂生产过程中产生的有机废水的处理为例,对萃取精馏四塔分离回收工艺进行描述,如图1所示。流量为1 t/h的废液1(异丙醚7%,异丙醇13%,水80%,质量分数,下同)通过脱水塔T1由塔底除去大部分水3,塔顶得到接近三元共沸物的物流2进入醚精制塔T2中部,萃取剂乙二醇11由塔

收稿日期:2016-04-07

作者简介:李桂杰(1976-),女,博士,副教授,主要从事化工(含冶金)新材料新工艺开发等工作;张治山(1975-),男,博士,副教授,主要从事化工系统工程方面的工作,通讯联系人,0532-86057798, tjzza@163.com。

顶部加入,进行萃取精馏,塔顶得到质量分数为 99.5% 的异丙醚 4,塔底产物 5 进入醇精塔 T3,萃取剂乙二醇 12 由塔顶部加入,塔顶得到质量分数为 99.87% 的异丙醇 6,塔底产物 7 进入萃取剂回收塔 T4,塔顶得到净化水 8,塔底得到质量分数为 99.99% 的乙二醇 9,经冷却器 C 降温与乙二醇补充物流 13 混合后,再通过分流器 F 得到一定比例的萃取剂物流 11 和 12,分别循环至醚精制塔 T2 和醇精制塔 T3。

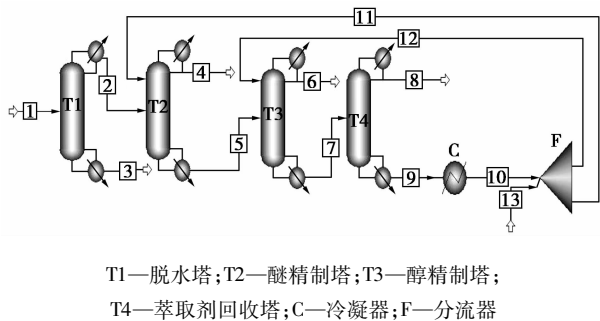


图 1 含醇醚有机废水萃取精馏净化工艺

2 概念设计

在化工过程模拟过程中,物性方法的选择至关重要。对于异丙醚/异丙醇/水强极性非理想物系,选择 UNIQUAC 活度系数模型预测物系中恒沸物的沸点和组成并与文献值^[9]进行比较,相对误差较小,如表 1 所示,保证了模拟结果的准确性。

表 1 异丙醇-异丙醚-水物系的恒沸物分析 (0.1 MPa)

| 纯组分及共沸物 | 沸点/°C | | 质量分数 | |
|-----------|--------|-------|-----------------------|---------------------|
| | 模拟值 | 文献值 | 模拟值 | 文献值 |
| 水 | 100.02 | 100 | 1 | 1 |
| 异丙醇 | 82.05 | 82.45 | 1 | 1 |
| 异丙醚 | 68.46 | 68.30 | 1 | 1 |
| 异丙醇/水 | 79.57 | 80.30 | 0.859/0.141 | 0.874/0.126 |
| 异丙醚/水 | 62.19 | 62.20 | 0.953/0.047 | 0.955/0.045 |
| 异丙醚/异丙醇 | 65.91 | 66.20 | 0.853/0.147 | 0.837/0.163 |
| 异丙醚/异丙醇/水 | 61.65 | 61.80 | 0.889/0.065/ 0.046 | 0.910/0.04/ 0.05 |

由精馏原理可知,对非极性共沸物系的分离过程存在精馏边界,精馏塔的进料和产品组成在同一个精馏区域且在一条直线上。若获得其他精馏区域的产品,则需采用加入萃取剂、恒沸剂或层析等方法使进料点跨过精馏边界进入该区域。

异丙醇/异丙醚/水三元共沸物系的蒸馏残余曲

线及分离过程如图 2 所示。精馏边界线 A、B、C 将其划分为 I、II、III 3 个精馏区域,脱水塔 T1 分离过程可表示为进料 F1、塔顶产品 D1 和塔底产品 B1 的连线,醚精制塔 T2 的分离过程可表示为进料 D1、塔底产品 B2(拟二元组成)和塔顶产品 D2 的连线;在萃取剂乙二醇的作用下,该线横跨区域 II 和 III,可得到接近异丙醇/水的共沸物(不计乙二醇) B2 和位于区域 III 的异丙醚产品 D2;同理,醇精制塔 T3 的分离过程为进料 B2、塔顶产品 D3 和塔底产品(乙二醇和水的混合物)的连线,该线横跨区域 I 和 II,可得到位于区域 I 的异丙醇产品,塔底产品进入萃取剂回收塔 T4,塔顶得到净化水,塔底萃取剂经冷却后分流至醚精馏塔 T2 和醇精制塔 T3。

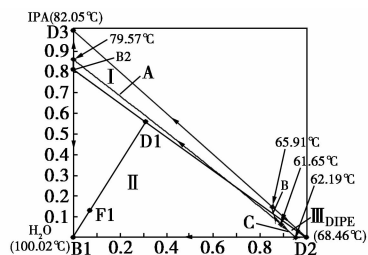


图 2 异丙醚/异丙醇/水的蒸馏残余曲线

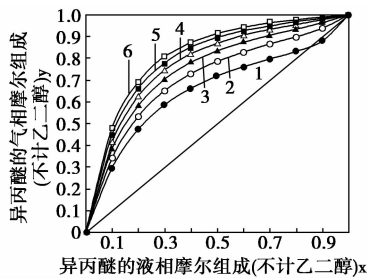
工艺中脱水塔的作用在于减小废水处理量和有效提高异丙醇和异丙醚的浓度,从而减小分离总费用。然而,根据杠杆规则,塔底脱水量越多,后续塔设备处理量越小,但塔顶组成 D1 越靠近精馏边界 A,分离难度增加,故脱水塔费用增大。据以上分析和模拟估算,脱水量确定为 770 kg/h。

3 工艺参数优化

3.1 萃取剂用量的确定

萃取精馏是一种分离恒沸物系的常用方法,其原理是通过加入某种沸点较高的组分(萃取剂)以增大关键组分间的相对挥发度且破坏恒沸组成而使物系得以分离。在萃取精馏设计过程中,萃取剂用量作为一关键设计变量,不仅影响萃取精馏塔的操作费用和设备费用,而且决定了萃取剂回收塔和循环的总费用,本文中以溶剂比表示,即萃取剂与全部关键组分的质量比。

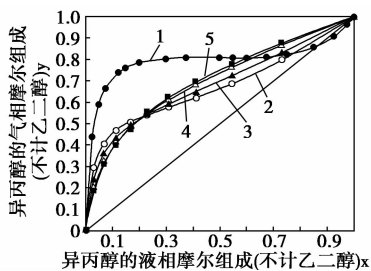
在醚精制塔中,异丙醇和异丙醚可看作关键组分,溶剂比对其气-液相平衡的影响如图 3 所示。随着溶剂比的增大,异丙醇和异丙醚的共沸点消失且相对挥发度逐渐增大,但当溶剂比大于 0.3 时(线 4),相对挥发度增幅减小,故此值可作为最佳溶剂比。



溶剂比:1—0;2—0.1;3—0.2;3—0.2;4—0.3;5—0.4;6—0.5

图3 溶剂比对异丙醚/异丙醇气液相平衡的影响

在醇精制塔中,异丙醇和水是关键组分且组成接近恒沸点,溶剂比对其气-液相平衡的影响如图4所示。当异丙醇和水混合物摩尔分数小于0.6时,由于萃取剂的加入,恒沸点消失但相对挥发度减小;当混合物组成接近恒沸组成时,随着溶剂比的增大,恒沸点消失且相对挥发度逐渐增大,而溶剂比大于2.0时(线4),相对挥发度增幅减小,故此值可作为最佳溶剂比。



溶剂比:1—0;2—0.5;3—1.0;4—2.0;5—2.5

图4 溶剂比对异丙醇/水气-液相平衡的影响

3.2 理论板数及进料位置的确定

理论板数、进料位置和回流比是精馏塔优化设计

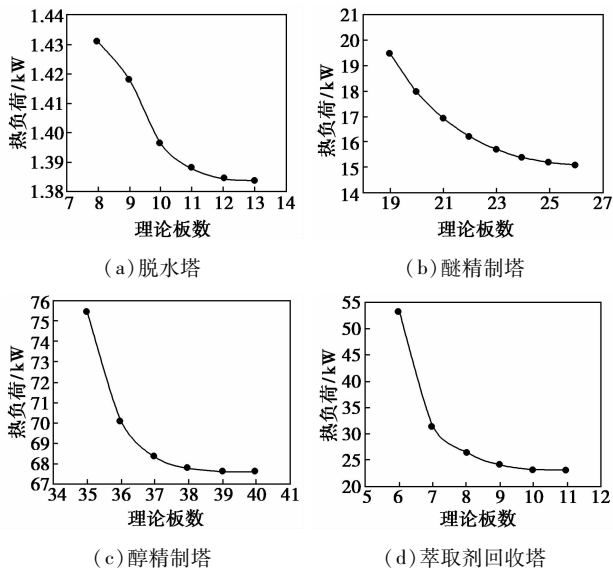


图5 各塔理论板数与热负荷的关系

表2 各塔最佳工艺参数

| 参数 | T1 | T2 | T3 | T4 |
|------------------------------|------|------|------|------|
| 总理论板数 | 12 | 20 | 38 | 9 |
| 进料位置 | 7 | 7 | 30 | 5 |
| 萃取剂加入位置 | 3 | 4 | | |
| 萃取剂加入量/(kg·h ⁻¹) | | 60 | 320 | |
| 回流比 | 0.10 | 1.86 | 0.27 | 6.02 |
| 塔顶压强/MPa | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

设计的重要变量,彼此之间相互影响,存在复杂的非线性关系。在溶剂比和分离要求一定,进料位置最优的条件下,分析工艺流程中各塔的理论板数与热负荷关系,如图5所示。各塔随着理论板数的增加,再沸器热负荷逐渐降低,增至一定值时,热负荷的变化不再明显,综合考虑精馏塔的设备费用和能耗费用,初步确定各塔最佳工艺参数如表2所示。

4 模拟结果及经济核算

基于以上工艺参数,对全流程进行模拟和经济核算,结果如表3所示。其中,全年总成本(total annual cost, TAC)包括固定成本和能耗成本,固定成本包括塔设备(不包括塔内件)、冷凝器和再沸器,能耗成本包括蒸汽成本^[11]。

冷凝器成本(\$):

$$C_1 = 7296(-Q_c/K_1\Delta T_1)^{0.65} \quad (1)$$

式中, Q_c 为冷凝器热负荷,kW; K_1 为冷凝器传热系数,0.852 kW/(K·m²); ΔT_1 为传热温差,13.9 K。

再沸器成本(\$):

$$C_2 = 7296(-Q_R/K_2\Delta T_2)^{0.65} \quad (2)$$

式中, Q_c 为再沸器热负荷,kW; K_2 为再沸器传热系数,0.568 kW/(K·m²); ΔT_2 为传热温差,34.8 K。

塔器成本(\$):

$$C_3 = 17640D^{1.066}H^{0.802} \quad (3)$$

式中, D 为塔径,m; H 为塔高,m。

全年总成本(\$):

$$TAC = [(C_1 + C_2 + C_3)/n] + Q_R TP \quad (4)$$

式中, T 为年操作时数,8000 h; P 为能耗价格11.029 \$/GJ; N 为投资回收期,3年。

经济潜力(\$):

$$EP = Y_1 \times P_1 + Y_2 \times P_2 - TAC \quad (5)$$

式中, Y_1 为异丙醚价格,\$2160.00; Y_2 为异丙醇价格,\$1124.00; P_1 为异丙醚年产量; P_2 为异丙醇年产量。

表 3 工艺模拟结果及经济核算

| 参数 | T1 | T2 | T3 | T4 |
|--------------------------|--------|---------|--------|--------|
| 塔径/m | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 塔高/m | 3.60 | 6.48 | 8.64 | 2.52 |
| 冷凝器传热面积/m ² | 4.68 | 1.38 | 2.63 | 2.90 |
| 再沸器传热面积/m ² | 6.99 | 0.92 | 3.43 | 2.39 |
| 冷凝器负荷/kW | -55.46 | -16.31 | -31.18 | -34.38 |
| 再沸器负荷/kW | 138.15 | 18.10 | 67.70 | 47.29 |
| 全年能耗/(TJ) | 3.98 | 0.52 | 1.95 | 1.36 |
| 固定成本/10 ³ \$ | 59.38 | 37.75 | 57.48 | 37.71 |
| 能耗成本/10 ³ \$ | 43.88 | 5.75 | 21.50 | 15.02 |
| 全年总成本/10 ³ \$ | 63.67 | 18.33 | 40.67 | 27.59 |
| 总固定成本/10 ³ \$ | | 192.32 | | |
| 总能耗成本/10 ³ \$ | | 86.16 | | |
| 全年总成本/10 ³ \$ | | 150.26 | | |
| 经济潜力/10 ³ \$ | | 2228.30 | | |

5 结论

针对含异丙醚和异丙醇的高浓度有机废水净化过程,基于 Aspen Plus 对萃取精馏四塔工艺进行了优化设计,利用概念设计法对工艺进行了可行性分析并得到脱水塔的适宜脱水量为 770 kg/h;通过分析萃取剂(乙二醇)用量对异丙醇/异丙醚/水体系相对挥发度的影响,得到醚精制塔和醇精制塔的适宜溶剂比分别为 0.3、2.0,相应萃取剂用量为 60、380 kg/h;以热负荷最小为目标确定了各塔适宜的

理论板数和进料位置;最后,对全流程进行模拟和经济评价,结果表明,该设计方案不仅可以实现有机废水的达标排放,而且具有很大的经济效益。

参考文献

- [1] 宋志宾,吕伟峰. 异丙醇的应用及其发展前景[J]. 精细与专用化学品,2000,8(22):13-14.
- [2] 李树凯,张成中. 合成异丙醚的研究进展[J]. 锦州师范学院学报,2000,21(4):20-23.
- [3] 刘中民,朱书魁,张世刚,等. 丙烯直接水合法生产异丙醇技术[J]. 精细与专用化学品,2005,13(15):1-4.
- [4] 程能林,胡声闻. 溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,1993.
- [5] 叶青,黄路,陆叶倩,等. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的分离[J]. 化工进展,2011,30(7):1435-1439.
- [6] 杨磊,张志刚,黄动昊,等. 萃取精馏分离二异丙醚-异丙醇共沸物的流程模拟[J]. 沈阳化工大学学报,2014,28(2):115-118.
- [7] 黄路,叶青. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的 Aspen Plus 分离模拟[J]. 石油与天然气化工,2010,39(6):472-474.
- [8] Luo Haotao, Liang Kai, Li Weisong, et al. Comparison of pressue-swing distillation and extractive distillation method for isopropyl alcohol/diisopropyl ether separation[J]. Ind Eng Chem Res,2014,53(39):15167-15182.
- [9] 刘杰,刘岗,王洪志. 从异丙醇装置副产中分离精制异丙醚的工艺研究[J]. 化工技术与开发,2004,33(5):12-15.
- [10] 陈小平,张珠,修丽杰,等. 二异丙醚-异丙醇-水三元恒沸体系的分离[J]. 烟台大学学报:自然科学与工程版,2008,21(2):134-137.
- [11] 张治山,李国达,李桂杰,等. 苯/甲苯/邻二甲苯精馏系统的稳态模拟与动态控制[J]. 山东科技大学学报:自然科学版,2015,34(5):6-13. ■

浙江丰利获评劳动保障信用 AAAAA 级单位

日前,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司因在员工劳动权益保障方面的突出成绩,而被绍兴市人力资源与劳动保障局授予上一年度“劳动保障信用 AAAAA 级单位”。

据了解,劳动保障信用 5A 级单位的评定是为提高企业用工管理水平,进一步树立企业良好形象,构建和谐劳动关系。按照《关于印发浙江省劳动保障书面审查和信用档案管理暂行办法的通知》(浙劳社监[2005]48号)确定的诚信等级评定标准:书面审查各项内容的实施全部符合劳动保障法律、法规、规章规定的,定为劳动保障信用 A 级单位;被认定为 A 级的用人单位则确认为绍兴市劳动保障诚信单位,并有资格申报绍兴市和浙江省劳动保障诚信单位。

浙江丰利一直坚持以人为本,视员工为企业最宝贵的资源与财富,为员工提供发展平台的同时,十分重视员工劳动权益的维护与保障。注重“内育”,在工资、福利、待遇等

诸多方面都向科技人员倾斜。每年,都会根据职工贡献大小进行奖励,公司还特别设了“金点子”奖,对员工好的意见和建议给予重奖。既解决“口袋”又提供“舞台”的做法,激发了科研人员的积极性。

丰利以质量求生存,以信誉求发展,积极推进企业信用体系建设,倡导企业依法经营、诚信守约,提高商业信誉,树立了良好的社会口碑,促进了企业各方面的和谐发展,先后获得省金承诺信誉单位、省级诚信示范企业和浙江省“重合同守信用”单位等荣誉称号。

相关负责人表示:今后工作中浙江丰利将认真落实国家相关法律法规及公司制定的规章制度,注重员工的思想技能培训,加强社会保障,将劳动者权益保护放在重要地位,切实维护好员工的合法劳动权益,巩固协同发展“丰利粉碎”这一浙江省知名商号和浙江名牌产品的建设格局,打造百年丰利。(吴红富)