

经过表面处理的 BHS 型高效填料塔的研究与应用^{*}

李群生 周 媛

(北京化工大学化学工程学院 100029)

摘要 通过对填料进行表面处理,对 BHS 型高效填料塔进行研究与应用,分析了应用带来的经济效益。在甲醇-水的精馏中应用,投资回收期为 12 d;在聚乙烯醇精馏生产过程中应用,投资回收期为 33 d;将此塔用于回收醋酸甲酯和甲醇,投资回收期为 31 d。因此,本项目在技术和经济上都是十分合理的。

关键词 BHS 型 填料 表面处理 研究 应用

Study and Use of Surface-Treated Model BHS High Efficiency Packed Tower

Li Qunsheng and Zhou Yuan

Abstract After surface treatment of the packings, the study and use of the Model BHS high-efficiency packed tower are described, and an analysis is made of the economic benefit brought about by its use. When used in the rectification of methanol-water, the investment recovery period is 12 d; when used in the production of polyvinyl alcohol by rectification, it is 33 d; and when this tower is used to recover methyl acetate and methanol, it is 31 d. Consequently, this project is very rational both technologically and economically.

Keywords Model BHS packings surface treatment study use

填料塔是精馏、吸收、解吸等化工单元操作过程中最常见的气液传质设备,具有压降低、通量大、效率高、适应性强等优点,在化工、石油、轻工、医药、炼油、化肥等工业中已得到广泛使用^[1~5]。本文介绍了经过表面处理的 BHS 型高效填料塔的研究与应用,并对因此而带来的经济效益进行了分析。

1 技术研究

1.1 填料表面的处理方法

填料的传质性能与填料的有效表面积大小和流体分布均匀程度密切相关。填料所提供的只是几何表面,要使表面有效,必要条件是能被液体润湿,而且所形成的液膜保持流动状态。因此在某些情况下,必须对填料表面进行处理,以提高其润湿性,此外表面处理对防止填料的腐蚀也有一定

作用。

填料表面的润湿行为主要依赖于介质的表面张力、粘度和填料表面的性质。大多数有机介质(分子量在 100~200)由于表面张力和粘度小,容易润湿成膜,所以对于丝网表面只要选用适当目数,再经汽油、酒精等溶剂清洗油污就可以获得良好的润湿性能。但象甘油、水等表面张力大的物系,单靠丝网的毛细作用或填料表面的粗糙度就不能形成均匀良好的液膜。因此必须先了解物性与填料表面性质的关系,再决定填料表面是否需要处理和怎样处理。填料表面处理的方法很多,如金属填料表面处理有高锰酸钾法、碱液空气氧化法、火焰和等离子喷镀法、热空气氧化法、硫酸处理法及碳钢渗滤等;塑料表面处理有化学氧化法、等离子法、溶剂涂覆处理法及辐射法等。

北京化工大学采用高锰酸钾法对填料表面进

^{*} 本文作者的联系电话:010-64449695

行特殊的理化处理,使其对液体的亲和性大为增强,提高了液体在填料表面的成膜性能,增加了气、液接触面积,进而提高了填料的分离效率。

高锰酸钾法具体如下:在自来水中加入工业用高锰酸钾,配制成浓度为 8 % 的溶液;将未处理的金属丝网波纹填料放入高锰酸钾溶液中,加热至 90 ° 并保持 45 min,取出后用水冲洗,再烘干。填料经高锰酸钾溶液处理后,其表面形成含有二氧化锰的附着层,可改善填料的润湿性能。

1.2 填料塔传质性能分析^[6~8]

在填料塔的某一截面上取高度为 dZ 的范围进行研究,则传质效率可表示为:

$$G_Z = N_A \cdot \alpha_M \quad (1)$$

$$\alpha_M = \frac{\pi}{4} \alpha \cdot \eta \cdot D^2 \cdot dZ \quad (2)$$

式中:

G_Z ——填料塔传质速率, kmol/s ;

N_A ——A 组份的对流传质速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

α_M ——传质面积, m^2 ;

α ——填料的比表面积, m^2/m^3 ;

η ——表面利用率;

D ——填料塔内径, m ;

dZ ——单元高度, m 。

当传质为汽膜控制时,传质速率方程可写为:

$$N_A = \frac{D_G}{R \cdot T \cdot Z_G} \cdot \frac{P_{\text{总}}}{P_{BM}} \cdot (P - P_i) \quad (3)$$

式中:

D_G ——组份 A 在气相中的扩散系数, m^2/s ;

$P_{\text{总}}$ ——系统的总压强, kPa ;

R ——通用气体常数, $= 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$;

T ——系统温度, K ;

Z_G ——虚拟的气相滞流膜层厚度, m ;

P_{BM} ——惰性组份 B 在气相主体中与相界面处分压的对数平均值, kPa ;

P ——组份 A 在气相主体中分压的对数平均值, kPa ;

P_i ——组份 A 在相界面处分压的对数平均值, kPa 。

则全塔范围内的传质速率 G 为:

$$G = \int_0^1 N_A \cdot \alpha_M = \frac{\pi}{4R \cdot T} \cdot D^2 \cdot \alpha \int_0^1 \frac{D_G}{Z_G} \cdot \frac{P_{\text{总}}}{P_{BM}}$$

$$(P - P_i) \cdot \eta dZ \quad (4)$$

当传质为液膜控制时,传质速率方程可写为:

$$N_A = \frac{D_L}{Z_L} \cdot \frac{C}{C_{SM}} (C_i - C) \quad (5)$$

式中:

D_L ——组份 A 在液相中的扩散系数, m^2/s ;

Z_L ——液相有效滞流膜层厚度, m ;

C ——液相主体中的组份 A 浓度, kmol/m^3 ;

C_i ——界面处的组份 A 的浓度, kmol/m^3 ;

C_{SM} ——组份 S 在液相主体与相界面处浓度的对数平均值, kmol/m^3 。

则全塔范围内的传质速率 G 为:

$$G = \int_0^1 N_A \cdot \alpha_M = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \alpha \int_0^1 \frac{D_L}{Z_L} \cdot \frac{C}{C_{SM}} (C_i - C) \cdot \eta dZ \quad (6)$$

在操作条件下,各截面上的浓度、压力都是一定的,因此当塔径一定时,若要提高填料塔的传质效率,可以从加大填料的比表面积、提高表面利用率、提高扩散系数或减小滞流膜层厚度等多方面考虑。

1.3 提高表面利用率

提高表面利用率是提高传质效率的重要途径。由于填料结构、气液分布状况等原因,填料所提供的表面并非都成为传质面:有些表面未被液体润湿;有些表面虽被液体润湿,但由于气相偏流,在局部形成死区,气液未能接触,达不到传质的目的;有些液体形成了壁流、沟流,未从填料表面均匀流下。

计算表面利用率,我们借助于填料因子的概念。干填料因子 F 的表达式为:

$$F = \alpha / \varepsilon^3 \quad (7)$$

式中:

ε ——空隙率, m^3/m^3 。

可以这样认为,当式中的比表面积 α 值换成有效比表面积 $\alpha_{\text{有效}}$ 时,所得的填料因子即为实测填料因子 F_p ,即:

$$F_p = \alpha_{\text{有效}} / \varepsilon^3 \quad (8)$$

根据式(8),不难计算出填料的有效比表面积和表面利用率。

填料经过表面处理,使液体在其表面成膜性更好,单位体积内液膜面积大为增加,气液有效传质面积增大。由式(9)的传质理论得知,此时传质

通量增大,传质分离效率也大大增强。

$$N_A = k_c A (y - y_e) \quad (9)$$

式中:

N_A ——对流传质的摩尔通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

A ——传质面积, m^2 ;

k_c ——对流传质系数, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

y ——溶质 A 在气相主体中的摩尔分率;

y_e ——溶质 A 在相界面处的摩尔分率。

2 BHS 型高效填料塔的应用

2.1 在甲醇精馏中的应用

对云南云维公司以甲醇-水为物系的第三精馏塔进行技改,其中进料的甲醇组成为 35%,技改前、后的指标见表 1。

表 1 甲醇精馏塔技改前、后指标

项目	加料量 (kg/h)	塔顶组成 (%)	塔釜组成 (%)	回流比
原工艺	12 000	98.0	0.080	2.0
技改要求	18 000	99.5	0.005	1.5
实际	20 000	99.9	0.001	1.2

技改是在原塔(Ø1 500,35 层塔板)基础上嫁接 4.5 m BHS 型填料,即可达到表 1 技术指标,得到经济效益如下:

(1) 回流比降低节省能耗:每吨蒸汽按 70 元计算,经济效益是 150.77 万元/a。

(2) 节水:节能的同时也节省了冷却水,1 t 蒸汽相当于 30 t 水,水按 0.3 元/t 计算,经济效益 14.91 万元/a。

(3) 扩产经济效益:实际扩产 50%,按 30%的扩产效益计入本项技术的应用,每吨甲醇效益按 500 元计,经济效益为 551.88 万元/a。

(4) 降低甲醇排放:塔釜残液的甲醇含量由 0.080%降至 0.001%,吨甲醇按 2 500 元计,经济效益 17.35 万元/a。同时减少了对环境的排放,具有较好的环境效益。

(5) 产品质量提高,其经济效益约 100 万元/a。

仅计以上前 4 项,可带来经济效益为 834.91 万元/a,而技改的设备投资仅 30 万元,投资回收期仅 12 d。

2.2 在尾气回收中的应用

北京有机化工厂的尾气回收塔 DT-611 用于回收醇解工段尾气。该塔采用多层丝网制作的高效填料(为目前国内同类型效率最高的),并且填料表面进行了特殊的物理与化学处理,使得对水这样的表面张力很大的物系依然有很强的成膜性和很高的分离效率。

DT-611 塔运行中,将尾气中醋酸甲酯(MeOAc)含量由 4%~6%降至约 100×10^{-6} 、将甲醇(MeOH)含量由 2%~4%降至约 100×10^{-6} ,达到并超过了要求的设计指标。这样一方面减轻了大气污染,同时因为回收 MeOAc 和 MeOH 带来了可观的经济效益。

按 MeOAc 价格 5 800 元/t、MeOH 价格 2 500 元/t 计算,回收 MeOAc 的经济效益约 709.89 万元/a,回收 MeOH 的经济效益约 183.35 万元/a。而技改的设备投资仅 80 万元,故技改的投资回收期为 31 d。

2.3 在板填复合塔中的应用

BHS 型高效填料还可以与塔板结合,利用现有设备进行技术改造。原乙酸乙酯与副产物乙酸甲酯分离塔采用浮阀结构,塔径 600 mm,塔板数 35 层。由于分离能力低,塔顶、塔釜长期达不到要求指标,致使随乙酸甲酯排放的乙酸乙烯含量严重超标,增加了原料消耗;同时塔釜排放的乙酸乙烯主产品中乙酸甲酯含量过高,在乙酸乙烯聚合釜内反应生成乙醛、丁醛等有害杂质,严重影响了聚乙酸乙烯及最终产品聚乙烯醇的质量。本项技术的应用不仅使分离效率提高约 40%,同时生产能力也提高了 50%。由于该塔塔径不大,所用填料不多,技改设备投资约 6 万元。技改后每年可节省蒸汽约 2 500 t,节水 7.5 万 t,降低了原料消耗,提高了塔釜产品质量,增加了产品产量,年总经济效益约 893.24 万元,技改的投资回收期仅 33 d。

3 结语

通过对经过表面处理的 BHS 型高效填料塔的研究与应用,可知其带来的经济效益和环境效益非常可观,因而具有十分广阔的应用前景。

参考文献

- 1 宋春颖,李群生,张泽廷.高效导向筛板及填料在乙酸乙烯-

(下转第 40 页)

(2)不同显色时间下的吸光度

不同显色时间下的吸光度测定数据如表 2 所示。由于是络合反应,反应速度很慢,显色时间选择在 30 min,在此时间显色稳定,稳定时间可达到 2 h 以上。

表 2 不同显色时间下的吸光度

显色时间 (min)	5	10	20	30	40	50
吸光度 A	0.274	0.326	0.383	0.391	0.392	0.392

3 结果讨论

3.1 标准曲线的绘制

在 6 个 50 mL 比色管中依次准确加入不同量的工作液,其余按实验方法进行,结果见表 3。

表 3 工作液及其吸光度实验

工作液加 入量/mL	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
吸光度 A	0.000	0.070	0.136	0.210	0.266	0.334

将表 3 中数据进行一元线性回归,得到标准曲线见图 1。其回归方程为: $m = 37.57A - 0.104$, 相关系数 $r = 0.9995$ 。

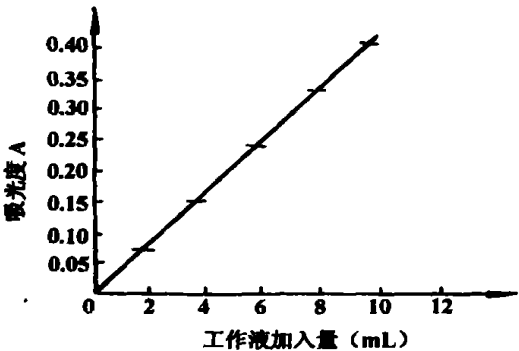


图 1 标准曲线

3.2 测定中 SO_4^{2-} 的干扰

改进后的测定方法中带入大量的 SO_4^{2-} , 用加入 Na_2SO_4 的方法测定 SO_4^{2-} 的干扰,发现大量的 SO_4^{2-} 对测定无干扰。

3.3 新、旧方法的对比

用不同浓度的溶液采用新、旧 2 种方法作对比,结果(表 4)基本吻合且吸光度接近。

表 4 新、旧方法测定结果对比表

项 目		样品号				
		1	2	3	4	5
碱式 碳酸铜法	吸光度 A	0.075	0.143	0.210	0.280	0.345
	DEA 含量 (μg/mL)	2.80	5.34	7.84	10.46	12.89
硫酸 铜法	吸光度 A	0.070	0.137	0.201	0.281	0.347
	DEA 含量 (μg/mL)	2.62	5.12	7.52	10.51	12.98

3.4 精密度和准确度测定

为检验本方法测定结果的精密度和准确度,对不同浓度的溶液进行 5 次平行测定,以标准偏差表示其精密度,同时测定回收率,结果见表 5。

表 5 精密度、准确度测定

样品号	硫酸铜法 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	标准偏差 (%)	加入量 (mL)	回收率 (%)
1	5.14	0.52	10	95.6
2	7.71	0.31	10	98.1
3	10.28	0.25	10	96.4
4	12.85	0.16	10	102.8

4 结语

改进后的测定方法线性较高,有较高的准确度和较好的重现性,回收率在 95.6 %~102.8 %;分析快速简便,劳动强度大大降低。该方法自 2000 年 8 月投入实际运用以来,取得了较好的效果。

(收稿日期 2004 - 01 - 16)

(上接第 28 页)

乙酸甲酯精馏技改中的研究与应用. 化工进展, 2001, (12): 36

2 李群生. 新型高效丙酮回收塔的研究与应用. 北京化工大学学报, 1998, 25(2): 1~5, 26

3 李群生, 宋春颖, 张泽廷, 徐静年. 高效丝网填料在尾气回收技术中的研究与应用. 见: 第十一届全国化学工程科技报告会. 湘潭, 2002, 5

4 李群生, 张建珍. 新型淡酒回收技术的研究与应用. 北京化工大学学报, 1996, (3): 1~5

5 姚晓敏, 李群生, 徐静年, 张泽廷. 3 万 t/a 甲醇精馏塔的技术

改造. 现代化工, 2002, 22: 165~167

6 周伟, 梁泰安, 杜剑婷. 提高塔填料效率研究. 化学工程, 2000, 28(6): 11

7 Zhang Zeting, Wang Shuying and Yu Guocong. A new Mathematical Model for Mass Transfer in a Packed Column. J Chem Ind And Eng. 1990, 5(2): 194

8 Zhang Zeting and Yu Guocong. The Simulation of Liquid Distribution Based on Markov Process. J Chem Ind and Eng. 1990, 5(1): 112

(收到修改稿日期 2004 - 04 - 12)