

连续减压精馏分离晶体硅切割废液中多元醇组分的研究

沈燕波, 徐 伟, 刘震雷, 崔庆帅, 杨广玉, 李 星, 林 军

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 设计了三塔连续减压精馏分离回收晶体硅切割废液中乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇等多元醇组分的工艺路线, 通过正交实验, 探讨了操作压力、塔板数、回流比、进料位置等因素对每个塔产品纯度及收率的影响, 得到了优化的精馏塔操作工艺参数, 为该工艺的工业化设计提供了基础数据。

[关键词] 多元醇, 正交实验, 连续减压精馏

[中图分类号] TQ013.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2014)02-0074-05

Research on the Separation of Polyalcohol Component from the Crystalline Silicon Cutting Waste Liquid by Continuous Vacuum Distillation

Shen Yanbo, Xu Wei, Liu Zhenlei, Cui Qingshuai, Yang Guangyu, Li Xing, Lin Jun

(School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A process route is designed to separate and recycle the polyalcohol component from the crystalline silicon cutting waste liquid by continuous vacuum distillation with three-columns in series. The effects of the stage numbers of distillation column, pressure, reflux ratio, and the number of feed stage on product purity are investigated with the orthogonal experiment, respectively. The obtained optimized results provide the fundamental guide for the theoretical study and industrialized application.

Key words: polyalcohol, orthogonal experiment, continuous vacuum distillation

太阳能晶硅片是光伏产业的重要基础材料, 单晶硅及多晶硅在被切割成硅片的过程中需要使用大量切割液, 使用后的切割废液必须回收使用。切割废液经初步处理后, 其液相组成主要为乙二醇(EG)、二甘醇(DEG)、三甘醇(TEG)及四甘醇(TTEG)等多元醇组分^[1,2]。针对这部分废液, 常规的处理方法是通过简单精馏和复配, 再次当做切割液使用^[3]。但切割液几次循环后效能下降, 不能继续使用。同时乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇均为重要的化工产品^[4-6], 如能通过精密分离方法将晶体硅切割废液中的多元醇组分逐一高效分离出来, 无疑将明显提高这部分资源的回收利用效率, 有利于保护环境, 节能减排。

表1所示为来自常州某光伏企业的晶体硅切割废液组成及主要物性, 可以看出混合多元醇均为高沸点物质。

表1 晶体硅切割液原料组成
Table 1 Raw material component

原料组成	分子式	沸点/℃	密度(20℃)/(kg/m ³)	质量含量/%
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	197.8	1 115.5	47.49
二甘醇	C ₄ H ₁₀ O ₃	245.3	1 118.4	40.39
三甘醇	C ₆ H ₁₄ O ₄	289.4	1 120.3	9.17
四甘醇	C ₈ H ₁₈ O ₅	327.3	1 126.3	2.65

收稿日期: 2014-01-17.

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(2013103SBY0163).

通讯联系人: 林军, 博士, 教授, 研究方向: 化工分离、废弃资源综合利用. E-mail: linjun@njnu.edu.cn

本文因此设计了如图 1 所示的三塔连续减压精馏分离工艺流程,一方面降低体系的操作温度,从而降低精馏能耗;另一方面有效防止操作温度过高可能引起的混合物结焦碳化现象。

针对图 1 流程,本文通过正交实验方法,探讨了操作压力、塔板数、回流比、进料位置等因素对每个塔产品纯度及收率的影响,得到了优化的精馏塔操作工艺参数,为该工艺的工业化设计提供了基础数据。

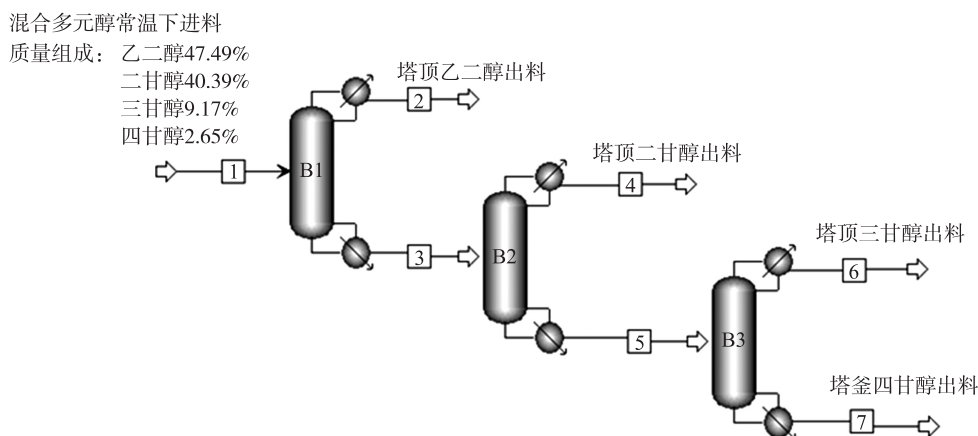


图 1 连续减压精馏工艺流程

Fig. 1 Flow chart of continuous vacuum distillation

1 实验设计

对于减压精馏过程,最重要的影响因素为塔高(理论板数)、进料位置、回流比、操作压力,最重要的产品指标为塔顶产品纯度和收率。正交实验是考察多因素条件优化方案的重要实验设计方法^[7],本文对于每一个塔均设计了四因素、三水平的 $L_9(3^4)$ 正交实验方案,来考察确定三塔连续减压精馏每个塔的最佳操作条件。

实验装置为自行设计的玻璃填料精馏塔^[8],塔顶产品组成由气相色谱检测^[9]。

表中,某一物质的回收率为:

$$\eta = \frac{q_m \times w_w}{q_{m,f} \times w_f},$$

式中, q_m 为该物质的塔顶出料量/(kg/h); w_w 为该物质在塔顶出料中的质量分数; $q_{m,f}$ 为该物质进料流量/(kg/h); w_f 为该物质在进料中的质量分数。

2 正交实验结果及分析

2.1 精馏塔 B₁(乙二醇塔)正交实验设计及结果分析

针对精馏塔 B₁ 的操作,以乙二醇塔顶出料含量和收率为主要指标,考察塔板数、进料位置、回流比及塔内操作压力 4 个影响因素对结果的影响,每个因素选择 3 个水平,正交实验设计及结果分析如表 2 所示。

由表 2 可见,回流比对塔顶乙二醇质量含量的影响比较大,如回流比继续上升,虽然塔顶产品含量会有所增加,但同时能耗增大。塔板数对乙二醇收率的影响比较大,综合考虑各操作参数的影响,最终确定该塔最佳操作条件为 $A_2 B_2 C_3 D_2$,即塔板数 40 块,进料位置第 21 块板,回流比为 3,操作压力 45 kPa。按照这一条件重复实验,结果塔顶乙二醇的质量含量为 99.32%,收率为 97.65%,优于以上 9 组实验结果。

2.2 精馏塔 B₂(二甘醇塔)正交实验设计及结果分析

针对精馏塔 B₂ 的操作,以二甘醇塔顶出料含量和收率为主要指标,考察塔板数、进料位置、回流比及塔内操作压力 4 个影响因素,每个因素选择 3 个水平,正交实验设计及结果分析如表 3 所示。

表 2 精馏塔 B₁(乙二醇塔)正交实验设计及结果分析

Table 2 Orthogonal design and result analysis of distillation column B₁

试验号	试验因素				试验结果	
	A(塔板数)	B(进料位置)	C(回流比)	D(操作压力)/kPa	含量/wt%	收率/%
1	1(30)	1(16)	3(3)	2(45)	98.70	95.20
2	1	2(21)	1(1)	1(35)	97.84	93.54
3	1	3(26)	2(2)	3(55)	96.95	92.24
4	2(40)	1	2	1	98.04	94.34
5	2	2	3	3	99.24	96.23
6	2	3	1	2	98.31	94.44
7	3(50)	1	1	3	98.52	94.83
8	3	2	2	2	98.64	95.07
9	3	3	3	1	98.18	94.19
含量 结果 分析	k_1	97.83	98.42	98.22	98.02	
	k_2	98.53	98.57	97.88	98.55	
	k_3	98.45	97.81	98.70	98.24	
	极差 R	0.70	0.76	0.82	0.53	
	主次顺序	C>B>A>D				
	优水平	A_2	B_2	C_3	D_2	
	优组合	$A_2 B_2 C_3 D_2$				
收率 结果 分析	k_1	93.66	94.79	94.27	94.02	
	k_2	95.67	94.95	93.88	94.90	
	k_3	94.70	93.62	95.21	94.45	
	极差 R	2.01	1.33	1.33	0.88	
	主次顺序	A>B=C>D				
	优水平	A_2	B_2	C_3	D_2	
	优组合	$A_2 B_2 C_3 D_2$				

表 3 精馏塔 B₂(二甘醇塔)正交实验设计及结果分析

Table 3 Orthogonal design and result analysis of distillation column B₂

试验号	试验因素				试验结果	
	A(塔板数)	B(进料位置)	C(回流比)	D(操作压力)/kPa	含量/wt%	收率/%
1	1(25)	1(10)	3(3)	2(20)	98.50	95.12
2	1	2(15)	1(1)	1(10)	97.64	93.31
3	1	3(20)	2(2)	3(30)	97.05	92.04
4	2(30)	1	2	1	95.86	92.44
5	2	2	3	3	99.01	96.01
6	2	3	1	2	98.31	94.24
7	3(35)	1	1	3	97.10	94.62
8	3	2	2	2	98.04	94.98
9	3	3	3	1	98.01	94.99
含量 结果 分析	k_1	97.63	97.56	98.09	97.17	
	k_2	97.73	98.23	96.88	98.27	
	k_3	97.72	97.69	98.51	97.62	
	极差 R	0.10	0.67	1.63	1.10	
	主次顺序	C>D>B>A				
	优水平	A_2	B_2	C_3	D_2	
	优组合	$A_2 B_2 C_3 D_2$				
收率 结果 分析	k_1	93.49	94.03	94.06	93.58	
	k_2	94.23	94.77	93.15	94.78	
	k_3	94.86	93.76	95.37	94.22	
	极差 R	0.63	0.74	2.22	1.20	
	主次顺序	C>D>B>A				
	优水平	A_3	B_2	C_3	D_2	
	优组合	$A_3 B_2 C_3 D_2$				

由表 3 可知,质量含量最佳水平组合为 $A_2 B_2 C_3 D_2$,收率的最佳水平组合为 $A_3 B_2 C_3 D_2$,综合考虑确

定最佳工艺条件为 $A_3 B_2 C_3 D_2$, 即 35 块塔板数, 第 15 块板进料, 回流比为 3, 塔内操作压力为 20 kPa. 按此条件重复实验, 得到塔顶二甘醇的质量含量为 99.28%, 收率为 96.35%, 优于以上 9 组实验结果.

2.3 精馏塔 B_3 (三甘醇塔) 正交实验设计及结果分析

针对精馏塔 B_3 的操作, 以三甘醇塔顶出料含量和收率为主要指标, 考察塔板数、进料位置、回流比及塔内操作压力 4 个影响因素, 每个因素选择 3 个水平, 正交实验设计及结果分析如表 4 所示.

表 4 精馏塔 B_3 (三甘醇塔) 正交实验设计及结果分析

Table 4 Orthogonal design and result analysis of distillation column B_3

试验号	试验因素				试验结果	
	A(塔板数)	B(进料位置)	C(回流比)	D(操作压力)/kPa	含量/wt%	收率/%
1	1(9)	1(3)	3(4.5)	2(10)	99.31	97.05
2	1	2(5)	1(0.5)	1(5)	98.42	95.32
3	1	3(7)	2(2.5)	3(15)	93.90	91.93
4	2(13)	1	2	1	99.22	96.87
5	2	2	3	3	99.68	98.36
6	2	3	1	2	98.76	97.56
7	3(17)	1	1	3	97.05	92.67
8	3	2	2	2	99.57	98.34
9	3	3	3	1	99.69	98.37
含量 结果 分析	k_1	97.18	99.53	98.08	99.21	
	k_2	99.32	99.46	97.36	99.35	
	k_3	99.00	97.21	99.76	96.64	
	极差 R	0.32	2.25	1.68	3.00	
	主次顺序	$D > B > C > A$				
	优水平 优组合	A_2	B_1	C_3	D_2	
收率 结果 分析	k_1	94.43	95.53	96.18	96.85	
	k_2	97.60	97.34	93.38	97.65	
	k_3	96.46	93.62	97.93	91.97	
	极差 R	1.14	3.72	4.55	5.68	
	主次顺序	$D > C > B > A$				
	优水平 优组合	A_2	B_2	C_3	D_2	

三甘醇含量和收率的最佳实验条件组合不完全一致, 质量含量最佳水平组合为 $A_2 B_1 C_3 D_2$, 收率的最佳水平组合为 $A_2 B_2 C_3 D_2$, 根据因素的影响主次及极差分析, 综合考虑确定最佳工艺条件为 $A_2 B_2 C_3 D_2$, 即 13 块塔板数, 第 5 块板进料, 回流比为 4.5, 塔内操作压力为 10 kPa. 按此条件重复实验, 得到塔顶三甘醇的质量含量为 99.78%, 收率为 98.57%, 优于以上 9 组结果. 此时, 塔釜四甘醇质量分数为 94.25%, 收率为 93.88%.

3 结论

本文设计了三塔连续减压精馏分离回收晶体硅切割废液中乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇等多元醇的工艺流程, 通过正交实验研究, 确定了三塔连续减压精馏每个塔的最佳操作条件, 为该工艺的工业化设计提供了基础数据.

(1) 乙二醇塔的最佳工艺条件组合为: 塔板数 40 块, 进料位置第 21 块板, 回流比为 3, 操作压力 45 kPa. 此时塔顶产物乙二醇的质量分数可达 99.32%, 回收率可达 97.65%.

(2) 二甘醇塔的最佳工艺条件组合为: 35 块塔板数, 第 15 块板进料, 回流比为 3, 塔内操作压力为 20 kPa. 此时塔顶二甘醇的质量分数可达 99.28%, 回收率可达 96.35%.

(3) 三甘醇塔的最佳工艺条件组合为: 13 块塔板数, 第 5 块板进料, 回流比为 4.5, 塔内操作压力为 10 kPa. 此时塔顶三甘醇的质量分数可达到 99.78%, 回收率 98.57%. 同时, 塔釜四甘醇质量分数提高到 94.25%, 收率为 93.88%.

[参考文献](References)

- [1] 王杰,高敏杰,徐元清. 晶硅片切割液聚乙二醇的酯化工艺研究[J]. 当代化工,2013(9):1 225-1 227.
Wang Jie,Gao Minjie,Xu Yuanqing. Research on esterification process of polyethylene glycol as silicon wafers cutting liquid[J]. Contemporary Chemical Industry,2013(9):1 225-1 227. (in Chinese)
- [2] 何思邈,袁守谦,朱丽芳. 晶体硅切割废料回收的研究现状[J]. 化工进展,2013(4):925-929.
He Simiao,Yuan Shouqian,Zhu Lifang. Research status on recovery of wire sawing slurry of crystalline silicon[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2013,32(4):925-929. (in Chinese)
- [3] 铁生年,侯思懿,汪长安,等. 新能源硅产业碳化硅切割废料回收利用研究进展[J]. 科技导报,2013(4):74-79.
Tie Shengnian,Hou Siyi,Wang Changan,et al. Research progress of silicon carbide cut waste recycling in new energy resource silicon industry[J]. Science and Technology Review,2013(4):74-79. (in Chinese)
- [4] 贺俊海,黄集钺,石鸣彦,等. 乙二醇合成技术研究[J]. 化工中间体,2009(1):59-62.
He Junhai,Huang Jiyue,Shi Mingyan,et al. Advances of ethylene glycol synthesizing process[J]. Chemical Intermediate,2009(1):59-62. (in Chinese)
- [5] 李军,吴美玲. 二甘醇的综合利用技术新进展[J]. 广州化工,2009(5):35-38.
Li Jun,Wu Meiling. Advances in the comprehensive utilization of diethylene glycol[J]. Guangzhou Chemical Industry,2009(5):35-38(in Chinese)
- [6] 袁梅卿. 四甘醇的生产与应用[J]. 精细石油化工进展,2000(12):29-32.
Yuan Meiqing. Production and application of tetraglycol[J]. Advances in Fine Petrochemicals,2000(12):29-32. (in Chinese)
- [7] 《正交实验法》编写组. 正交实验法[M]. 北京:国防工业出版社,1996.
The Orthogonal Experiment Editorial Group. The Orthogonal Experiment[M]. Beijing:National Defense Industry Press,1996. (in Chinese)
- [8] 林军,顾正桂,苏复,等. 间歇精馏分离乙醇—DEM体系的研究[J]. 计算机与应用化学,2008,25(8):975-977.
Lin Jun,Gu Zhenggui,Su Fu,et al. Study on the separation of ethanol-DEM system by distillation[J]. Computers and Applied Chemistry,2008,25(8):975-977. (in Chinese)
- [9] 林军,冯佳佳,顾正桂. 丁酮-水-丙三醇三元体系液液平衡数据的测定与关联[J]. 化学工程,2010,11(38):56-59.
Lin Jun,Feng Jiajia,Gu Zhenggui. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for butanone-waterglycerin ternary system[J]. Chemical Engineering,2010,11(38):56-59. (in Chinese)

[责任编辑:严海琳]