

减压精馏分离稳定同位素 ^{18}O 的模拟优化研究

陈玉岩, 秦川江, 肖 斌, 徐静安

(上海化工研究院, 上海 200062)

摘要: 研究建立了1座采用蒸馏水减压精馏分离稳定同位素 ^{18}O 的实验装置, 其填料层高20 m, 塔径为0.1 m, 塔内装填自主开发的PAC- ^{18}O 专用填料。首先利用Aspen Plus建立模型并验证其可靠性, 然后利用此模型得出1组模拟数据, 并利用人工神经网络(ANN)及Statistica软件对这组模拟数据进行优化设计。综合分析了塔顶压力及产品采出量对 ^{18}O 产品丰度的影响。结果表明, 产品 ^{18}O 的丰度随塔顶压力和产品采出量的降低而升高, 并得出最优化的塔压及 ^{18}O 丰度与产品采出量间的数学关联式。本研究采用的模拟优化方法可应用到 ^{18}O 的产业化设计及推广至传统精馏过程的优化设计中。

关键词: 减压精馏; 同位素 ^{18}O ; Aspen Plus; 人工神经网络; 优化设计;

中图分类号: TL259

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)05-0533-04

Simulation and Optimization of Stable Isotope ^{18}O Separation by Water Vacuum Distillation

CHEN Yu-yan, QIN Chuan-jiang, XIAO Bin, XU Jing-an

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: In the research, a stable isotope ^{18}O separation column was set up by water vacuum distillation with 20 m packing height and 0.1 m diameter of the column. The self-developed special packing named PAC- ^{18}O was packed inside the column. Firstly, a model was created by using the Aspen Plus software, and then the simulation results were validated by test results. Secondly, a group of simulation results were created by Aspen Plus, and the optimal operation conditions were gotten by using the artificial neural network (ANN) and Statistica software. Considering comprehensive factors drawn from column pressure and from withdrawing velocity, conclusions were reached on the study of the impact on the abundance of the isotope ^{18}O . The final results show that the abundance of the isotope ^{18}O increases as column pressure dropping and withdrawing velocity decreasing. Besides, the optimal column pressure and the incidence formula between the abundance of the isotope ^{18}O and withdrawing velocity were gotten. The conclusion is that the method of simulation and optimization can be applied to ^{18}O industrial design and will be popular in traditional distillation process to realize

optimization design.

Key words: vacuum distillation; isotope ^{18}O ; Aspen Plus; artificial neural network; optimization design

^{18}O 是应用广泛的稳定同位素,由于无放射性,具有不可替代的优点,作为示踪原子可广泛应用于运动学、环境监测以及生命科学、能量代谢等研究领域,尤其是近年来出现的正电子断层扫描(PET)显像技术,为高丰度 ^{18}O 同位素提供了新的更加广阔的应用前景。目前生产 ^{18}O 的主要方法是水精馏法^[1]、NO 低温精馏法^[2]和膜扩散法^[3],其中水精馏法原料为普通蒸馏水,设备制作和操作控制条件简单,因此被广泛采用。由于水精馏法生产 ^{18}O 需几个月的平衡时间,因此为缩短时间,提高实验效率,寻找最优化的条件,上海化工研究院建立了一套 ^{18}O 分离的单级实验装置,对水精馏法生产 ^{18}O 的生产工艺进行了广泛而深入的研究。本文在此基础上,利用 Aspen Plus 以及神经网络的方法对单塔进行数值模拟,以寻找产品 ^{18}O 丰度与塔压及产品采出量的关系。

1 H_2O 减压精馏实验装置

^{18}O 分离的单级实验装置如图 1 所示。由于分离系数小,原料水来源充足,无需提高回收率以节约原料,因此实验塔采用只有提馏段的精馏塔,其中塔高 23 m,填料层高 20 m;塔径为 0.1 m,塔内装填自主开发的 PAC- ^{18}O 专用填

料;塔顶冷凝器采用管壳式换热器,冷却介质为循环水;塔釜再沸器采用降膜式再沸器,加热介质为水蒸气。原料蒸馏水的进料速度为 10 kg/h,进料温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, ^{18}O 丰度为自然丰度 0.2%(摩尔分数,下同);在本实验中,精馏塔塔顶压力及塔底产品采出量为实验调节参数。

2 模拟优化设计

2.1 性质分析

由于 H 有 3 种同位素 ^1H 、 ^2H 、 ^3H ,O 有 3 种同位素 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O ,因此水的组成多达 18 种。由于 ^{17}O 在自然界丰度很小,仅为 0.04%,本文忽略了 ^{17}O 与 H 同位素的影响,分离物系仅考虑 H_2^{16}O 和 H_2^{18}O 。通过文献查得 H_2^{16}O 和 H_2^{18}O 的同位素效应公式^[4]为:

$$\ln \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O})}{p(\text{H}_2^{18}\text{O})} = \frac{1\,991.1}{T^2} - \frac{4.188\,7}{T} + 1.197 \times 10^{-3}$$

式中: $p(\text{H}_2^{16}\text{O})$ 和 $p(\text{H}_2^{18}\text{O})$ 分别为 H_2^{16}O 和 H_2^{18}O 的饱和蒸汽压,kPa; T 为温度,K。

在本文实验条件(表 1)下,对于实验 1,可计算出塔顶 66.3 $^{\circ}\text{C}$ 时对应的分离系数为 1.006 16,塔底 76.0 $^{\circ}\text{C}$ 时对应的分离系数为 1.005 55,全塔平均分离系数为 1.005 9;同理,对于实验 2,全塔平均分离系数为 1.006 6。在此分离系数下,两组分的沸点差异很小,若将两种物质分离,要求填料具有很高的分离效率。

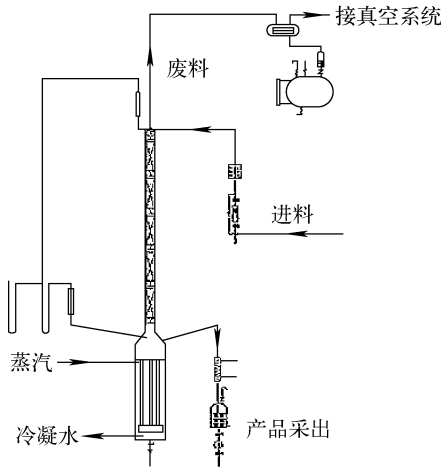


图 1 水精馏实验塔模型

Fig. 1 Water vacuum distillation experimental column

表 1 减压精馏分离氧同位素实验条件
Table 1 Experiment conditions of isotope ^{18}O separation by water vacuum distillation

项目	实验 1	实验 2
塔板数	554	554
填料层高度, m	20	20
塔顶压力, kPa	26.7	13.3
进料流量, kg/h	10	10
进料温度, $^{\circ}\text{C}$	40	40
塔顶流量, kg/h	9.990	9.995
塔底流量, kg/h	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}

2.2 实验装置模拟计算

由于水精馏法生产¹⁸O一次实验的平衡时间长达6个月,因此采用计算机模拟优化可大幅减少实验次数。首先在Aspen Plus中定义H₂¹⁸O为虚拟组分,并利用文献[5]中提供的H₂¹⁶O和H₂¹⁸O的蒸汽压测定值回归出安东尼方程系数,然后输入实验条件进行模拟计算,并将模拟计算结果与实验结果进行对比,结果

列于表2。由表2可见,实验结果与模拟结果基本吻合,说明所建立的模型较为真实地反映了实验情况,模拟方法可靠。

2.3 采用神经网络求解模型

在规定进料情况下,由于填料塔无精馏段,塔顶无回流,因此填料塔的操作自由度为2,即产品采出量*W*和塔顶压力*p*。为研究采出量、压力对产品丰度的影响,本文采用了人工神经网络方法。

表 2 实验结果与模拟结果对比
Table 2 Comparison of test and simulation results

项目	塔顶温度/℃	塔底温度/℃	塔顶产品丰度/%	塔底产品丰度/%	再沸器热负荷/ <i>W</i>
实验 1	66.3	76.0	0.199	1.35	6 822
实验 2	51.5	69.2	0.199	2.42	6 740
模拟 1	66.4	75.9	0.199	1.35	6 809
模拟 2	51.5	69.4	0.199	2.43	6 734

为保证实验设计点的随机性和均匀分散的特性,采用均匀设计的方法进行实验点的选择(表3)。*W*为0.002~0.020 kg/h,*p*为4~40 kPa。

将上述10组实验分别用Aspen Plus进行模拟,模拟结果列于表4。

表 3 二因素均匀实验设计表
Table 3 Two factors uniform experimental design table

实验号	<i>W</i> /(kg·h ⁻¹)	<i>p</i> /kPa
1	0.020	20
2	0.006	40
3	0.010	32
4	0.008	16
5	0.012	12
6	0.004	8
7	0.016	4
8	0.018	36
9	0.002	24
10	0.014	28

表 4 采用 Aspen Plus 模拟所得二因素实验结果
Table 4 Simulation results of two factors uniform experimental design by Aspen Plus

实验号	产品 ¹⁸ O丰度/%	实验号	产品 ¹⁸ O丰度/%
1	0.86	6	3.05
2	1.74	7	1.15
3	1.31	8	0.86
4	1.70	9	3.53
5	1.31	10	1.06

将上述结果归一化并采用人工神经网络进行分析,本文采用人工神经网络为3层结构,2个输入,1个输出,隐含层节点数为4,采用改进的BP算法,用表3中的10组数据训练人工神经网络,然后用1 010组数据对人工神经网络进行预测检验,随机抽取训练后的10组数据与Aspen Plus模拟得到的数据进行对比(表5)。结果表明,预测值与模拟计算值基本相符,输出变量的相对偏差最大值为2.46%,平均相对偏

表 5 人工神经网络训练结果预测值与 Aspen Plus 模拟结果比较
Table 5 Comparison of ANN predicting results and Aspen Plus simulation results

实验号	<i>W</i> /(kg·h ⁻¹)	<i>p</i> /kPa	¹⁸ O丰度/%		相对偏差/%
			预测值	模拟值	
070	0.015	25.6	1.020	1.020	0
129	0.002	21.5	3.345	3.298	1.70
268	0.018	33.6	0.876	0.876	0
321	0.019	13.7	0.951	0.929	2.37
405	0.005	6.1	2.621	2.637	0.61
571	0.019	29.9	0.865	0.859	0.70
629	0.007	37.2	1.684	1.682	0.12
788	0.004	36.6	2.374	2.317	2.46
823	0.014	10.0	1.200	1.197	0.25
915	0.009	25.4	1.466	1.467	0.07

差为 0.83%, 可见, 由本文训练后的人工神经网络具有足够精度, 可较好地模拟减压精馏。

将预测得到的 1 010 组数据输入到 Statistica 软件中, 绘制出三维曲面图(图 2)并得到下面回归公式:

$$C = 5.31 - 4.20 \times 10^{-2} p - 504.56W + 2.00 \times 10^{-4} p^2 + 1.82pW + 15\,014.31W^2$$

式中, C 为 ^{18}O 丰度, %。

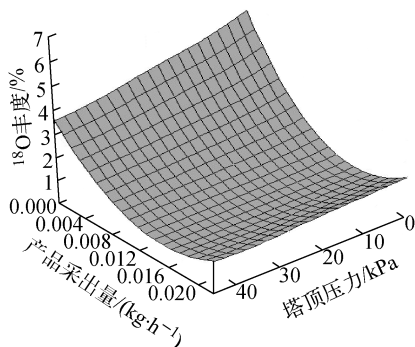


图 2 塔顶压力和产品采出量对 ^{18}O 丰度影响的三维曲面图

Fig. 2 3D surface plot of ^{18}O concentration against pressure and output

从图 2 可明显看出, ^{18}O 丰度同时随产品采出量及塔顶压力的降低而增高, 从增加的趋势上看, 在规定范围内, 产品采出量对 ^{18}O 丰度的影响大于塔顶压力对 ^{18}O 丰度的影响。

由于塔顶采用循环水进行冷凝, 从工程经验上, 塔顶压力下所对应的水的沸点应至少超出循环水温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因此塔顶的操作温度应至少为 $51.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应的压力为 13.3 kPa 。由图 2 还可看出, 压力越低, 产品 ^{18}O 丰度越高, 综上所述两因素考虑, 得到塔顶的最优操作压力为 13.3 kPa 。将此压力代入上述公式, 可得到 ^{18}O 丰度与产品采出量的数学关系:

$$C = 4.79 - 504.56W + 24.21W + 15\,014.31W^2$$

由于单塔实验是为塔的级联做准备, 因此本文得出的产品采出量与 ^{18}O 丰度的数学关系对以后的级联生产具有指导意义。

3 结论

本文通过 Aspen Plus 软件结合神经网络的方法对建立的减压精馏 ^{18}O 工业实验装置进行了模拟优化。用 Aspen Plus 较好地建立了实验模型, 采用神经网络方法对实验进行模拟优化, 得出 ^{18}O 丰度随塔顶压力及产品采出量的变化趋势并得出最佳的塔顶操作压力为 13.3 kPa , 同时得出了 ^{18}O 丰度与产品采出量的数学关系式。本文建立的优化设计方法可应用到 ^{18}O 的工业化生产中, 并对 ^{18}O 的级联有着指导意义。

参考文献:

- [1] SELECKI A. Preliminary investigations of enrichment in oxygen-18 by water distillation in a vacuum column packed with "polpak"[J]. Nukleonika, 1967, 12(11): 1 027-1 036.
- [2] OZIASHVILI E D, KOBALADZE M G, KAKULIYA D A, et al. Production of water labeled with oxygen isotopes by the reduction of nitric oxide, stable isotopes in the life sciences[C]// Vienna'1977. Vienna: IAEA, 1978.
- [3] CHMIELEWSKI A G, MATUSZAK A, ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G, et al. Cascades for natural water enrichment in deuterium and oxygen-18 using membrane permeation[J]. Separation and Purification Technology, 1993, 28: 909-927.
- [4] 王抚华. 化学工业实用专题设计手册[M]. 北京: 学苑出版社, 2002: 363-371.
- [5] SZAPIRO S, STECKEL F. Physical properties of heavy-oxygen water: II. Vapor pressure[J]. Trans Faraday Soc, 1967, 63(4): 883-894.