

热泵闪蒸汽提脱氨生产固体硫酸铵过程的能量利用

申涛¹, 郭明², 王晓伟^{1*}

(1. 天华化工机械及自动化研究设计院有限公司, 甘肃 兰州 730060;

2. 青岛惠城环保科技股份有限公司, 山东 青岛 266599)

摘要:研究了蒸发结晶和闪蒸汽提脱氨技术集成生产固体硫酸铵系统中的各种热量利用效果;蒸发结晶和闪蒸汽提脱氨技术集成生产固体硫酸铵与直接生产硫酸铵溶液总蒸汽耗量基本一致;蒸发结晶和闪蒸汽提脱氨技术集成生产固体硫酸铵时,保证过程能耗不增加,达到节能目的;随着废水中氨氮含量的增加,系统整体的蒸汽耗量增加,但补充蒸汽用量降低,且到一定含量时,不需要补充蒸汽,甚至需排放过多蒸汽。

关键词:闪蒸汽提;脱氨;蒸发结晶;能量利用

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0194-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.041

Study on energy utilization in production of solid ammonium sulfate by steam stripping and ammonia removal process of heat pump

SHEN Tao¹, GUO Ming², WANG Xiao-wei^{1*}

(1. Tianhua Institute of Chemical Machinery & Automation Co., Ltd., Lanzhou 730060, China;

2. Qingdao Huicheng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266599, China)

Abstract: The utilization effects of various heat sources in the integrated production of solid ammonium sulfate by evaporative crystallization and flash steam extraction deamination are studied. Under certain conditions, the integrated production of solid ammonium sulfate by evaporative crystallization and flash steam extraction deamination is basically consistent with the total steam consumption in direct production process of ammonium sulfate solution. The combination of evaporative crystallization and flash steam extraction deamination technology ensures that the energy consumption of the process does not increase while producing solid ammonium sulfate, achieving the goal of energy saving. With the increase of ammonia nitrogen content in wastewater, the overall steam consumption in the system increases, but the amount of steam supplementation decreases. When a certain amount of steam is added, it is not necessary to add steam or even excessive steam can be discharged.

Key words: flash steam extraction; deamination; evaporation crystallization; energy utilization

对于高氨氮废水处理来说,目前比较成熟且广泛采用的技术是通过蒸汽汽提脱氨的方法,将高氨氮废水通过蒸汽汽提后,再经过精馏段精馏后生产一定浓度的氨水^[1-3],由于汽提过程中消耗大量的蒸汽,而蒸汽通过精馏段塔顶冷凝器冷凝生产氨水,因此蒸汽消耗比较高,废水处理成本比较大;而对于采用酸吸收蒸汽循环的热耦合汽提脱氨^[4]工艺来讲,虽蒸汽消耗大幅度降低,但生产的硫酸铵溶液如果企业自身不能循环使用,仍需要消耗大量的蒸汽将硫酸铵溶液蒸发结晶生产固体硫酸铵以便储运和销售,装置依然不节能。将蒸发结晶和闪蒸汽提脱氨技术集成一起,不但能够生产固体硫酸铵,而且将系统中的各种热量充分利用,尽量减少能量损

失及消耗。

1 闪蒸汽提脱氨生产固体硫酸铵工艺

比较图1与图2可知,产固体硫酸铵时,脱氨蒸

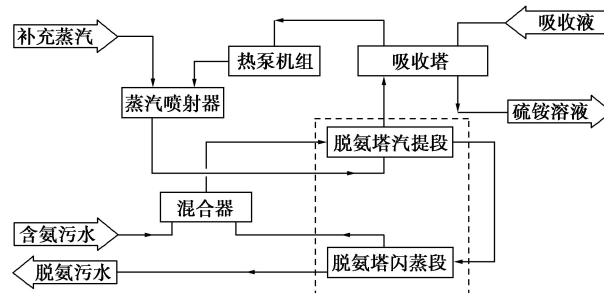


图1 闪蒸汽提脱氨生产液固体硫酸铵工艺

收稿日期:2018-10-08;修回日期:2019-04-08

作者简介:申涛(1977-),男,硕士,高级工程师,研究方向为污水处理及干燥过程研究;王晓伟(1988-),男,硕士,工程师,研究方向为氨氮污水处理,通讯联系人,wxw362006@163.com。

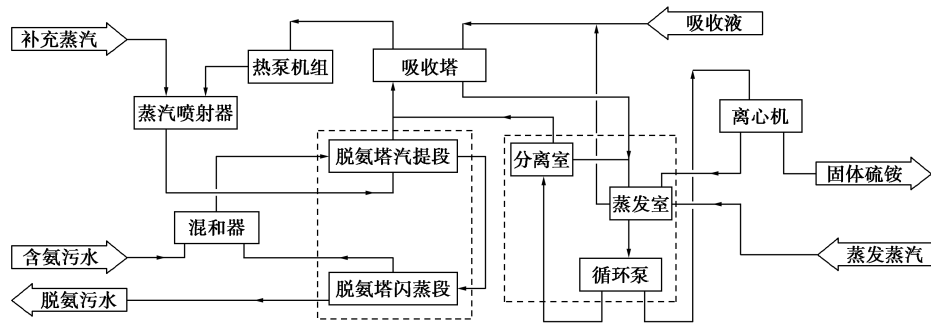


图2 闪蒸汽提脱氨生产固体硫酸铵工艺

汽自汽提脱氨段底部自下而上和汽提段顶部来的氨氮废水逆流接触进行脱氨,废水中的氨进入气相后通过循环热泵送入到吸收塔内用硫酸进行吸收,氨被吸收后的蒸汽重新进入到汽提脱氨塔循环内使用。硫酸和水吸收氨气后形成的硫酸铵溶液直接进入蒸发系统进行蒸发结晶以生产固体硫酸铵。为了最大化回收系统各种热量,减少系统脱氨能耗,蒸发结晶采用单效强制循环蒸发的方式,蒸发后的二次蒸汽作为汽提脱氨蒸汽补充蒸汽使用,而蒸发结晶过程中的加热蒸汽产生的蒸汽凝液可以作为稀硫酸配制用的稀释水使用。

2 工艺参数选择

2.1 汽提脱氨塔操作参数的选择

由于气液平衡中氨的平衡浓度受温度的影响非常大,废水的温度达到 100°C 且 $\text{pH} \geq 11.5$ 时,液相水中氨氮平衡浓度接近于零,另外,降低汽提脱氨的操作压力可以使液相中氨的平衡浓度进一步降低,因此对于汽提脱氨来说,将汽提脱氨塔的操作温度确定为 $98 \sim 100^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $0.095 \sim 0.100 \text{ MPa}$ 。脱氨废水经过闪蒸后的外排温度主要与氨氮废水进料温度有关,通常氨氮废水的进料温度为常温,最高不超过 40°C ,根据此设计水喷射器的抽吸能力最大 20 kPa ,对应的外排脱氨水温度 60°C 。

蒸发结晶产生的二次蒸汽能够补充到汽提脱氨系统中,二次蒸汽的压力应 $\geq 0.1 \text{ MPa}$,二次蒸汽的温度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 汽提脱氨系统热量平衡计算

由于废水中氨氮含量比较小,在忽略汽提脱氨过程中传质需要的热量的情况下,脱氨系统的热量平衡可以按照式(1)进行计算^[5-6](不考虑机械功):

$$Q_c = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_L \quad (1)$$

式中, Q_c 为系统需要补充的热量, kJ/h ; Q_1 为废水进出脱氨系统带出的热量, kJ/h ; Q_2 为蒸发结晶加

热蒸汽带入的热量, kJ/h ; Q_3 为硫酸和氨反应放出的热量, kJ/h ; Q_4 为硫酸稀释放出的热量, kJ/h ; Q_5 为硫酸铵浓浆及母液带出的热量, kJ/h ; Q_L 为系统的热量损失,按照 5% 的热损失考虑, kJ/h 。

针对废水进出系统来说,废水进出系统带出的热量主要由废水进出系统的温度差决定,计算公式如下:

$$Q_1 = C_p \times m_w (t_2 - t_1) \quad (2)$$

式中, m_w 为氨氮废水进出系统的质量流量, kg/h ; t_1, t_2 分别为氨氮废水进出系统的温度, $^{\circ}\text{C}$; C_p 为废水的平均比热, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$

蒸发结晶加热蒸汽和补充蒸汽冷凝后的凝结水均进入到脱氨废水中,随着脱氨废水外排。因此 Q_c 及 Q_2 的计算公式如下:

$$Q_c = C_p m_{s1} (t_3 - t_2) + m_{s1} \Delta H \quad (3)$$

$$Q_2 = C_p m_{s2} (t_3 - t_2) + m_{s2} \Delta H \quad (4)$$

式中, m_s 为氨氮废水进出系统的质量流量, kg/h ; t_2 为废水外排温度, $^{\circ}\text{C}$; t_3 为蒸汽进口温度, $^{\circ}\text{C}$; C_p 为蒸汽凝结水的比焓, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$; ΔH 为蒸汽在饱和压力下冷凝放出的潜热, kJ/kg 。

汽提后的氨通过硫酸吸收反应放出的热量 Q_3 :

$$Q_3 = m_w x \times 10^{-6} [\Delta_f H_{\text{NH}_4^+(1)} - (\Delta_f H_{\text{H}^+(1)} + \Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})})] / 18 \quad (5)$$

式中, $\Delta_f H_{\text{NH}_4^+(1)}$ 为 $\text{NH}_4^+(1)$ 摩尔生成焓^[7], kJ/kmol ; $\Delta_f H_{\text{H}^+(1)}$ 为 $\text{H}^+(1)$ 摩尔生成焓^[7], kJ/kmol ; $\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})}$ 为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 摩尔生成焓^[7], kJ/kmol ; x 为废水中的氨含量, 10^{-6} 。

计算硫酸稀释过程中放出的热量 Q_4 , 首先应计算出氨吸收过程中硫酸的消耗量, 根据物料平衡计算, 98% 的硫酸的消耗量 m_H :

$$m_H = m_w x / 34 \times 98 / 0.98 = m_w x / 0.34$$

根据《硫酸工艺设计手册—物化数据篇》中微分稀释热计算公式计算:

$$Q_4 = [1780n_2 / (n_2 + 1.7983) +$$

$$17\ 860n_1/(n_1 + 1.798\ 3)] \times 4.186\ 8 \times m_H/98 \quad (6)$$

式中, n_1 、 n_2 为每摩尔硫酸含有摩尔水量, mol/mol。

计算硫酸稀释过程中放出的热量 Q_5 , 首先应计算出吸收过程中产生的硫酸铵的量, 根据物料平衡计算 m_N :

$$m_N = m_w x / 34 \times 132$$

由于硫酸铵的结晶热比较小, 因此计算过程忽略硫酸铵的结晶热, 则:

$$Q_5 = (m_N/c - m_N)C_{p2}T_2 - (m_N/c)C_{p1}T_1 \quad (7)$$

式中, c 为去结晶硫酸铵的固体质量分数, %; C_{p1} 为去结晶硫酸铵浆料的比热, kJ/(kg·°C); C_{p2} 为回蒸发系统的母液的比热, kJ/(kg·°C); T_1 为去结晶硫酸铵浆料的温度, °C; T_2 为回蒸发系统的母液的温度, °C。

3 结果与讨论

由以上计算公式可知, Q_1 由废水进出温度差决定, 而 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 主要和废水中的氨氮含量有关, 废水中的氨氮含量决定了系统加入硫酸的量、硫酸铵生成量以及硫酸铵的蒸发量。因此针对脱氨系统来说, 系统需要补充蒸汽的消耗量取决于废水进出系统的温度差和废水中的氨氮含量。下面就此 2 点分析讨论。

3.1 系统直接生产硫酸铵溶液和蒸发结晶生产硫酸铵的能耗对比

以 50 000 kg/h 处理量, 氨氮含量为 2 000 mg/L 为计算基础, 一定条件下: 进水温度 40°C, 出水温度 60°C, 根据上述热量平衡得出各部分热量如表 1。

表 1 2 种工艺过程的蒸汽耗量比较

	蒸发结晶生产硫酸铵工艺	直接生产硫酸铵溶液工艺
$Q_1/(kJ \cdot h^{-1})$	-4.19×10^6	-4.19×10^6
$Q_2/(kJ \cdot h^{-1})$	3.21×10^6	0
$Q_3/(kJ \cdot h^{-1})$	4.88×10^4	4.88×10^4
$Q_4/(kJ \cdot h^{-1})$	1.97×10^5	1.97×10^5
$Q_5/(kJ \cdot h^{-1})$	-1.95×10^5	-3.02×10^5
$Q_1/(kJ \cdot h^{-1})$	-5.26×10^5	-5.26×10^5
合计/(kJ·h ⁻¹)	-1.45×10^6	-4.77×10^6
需要补充的热量/(kg·h ⁻¹)	-1.45×10^6	-4.77×10^6
折合成补充蒸汽/(kg·h ⁻¹)	6.89×10^2	2.27×10^3
系统需要新鲜蒸汽总量/(kg·h ⁻¹)	2.22×10^2	2.27×10^3

实际上, 从表 1 中可以看出, 蒸发结晶生产固体硫酸铵和直接生产液体硫酸铵总蒸汽耗量区别不

大, 采用蒸发结晶与闪蒸汽提脱氨工艺联合使用时, 蒸发结晶产生的二次蒸汽作为汽提脱氨过程的补充蒸汽使用, 即减少了直接补充新鲜蒸汽的用量, 从而达到节能的目的, 同时也解决了硫酸铵溶液过剩的不利局面。

3.2 废水进水温度对蒸汽耗量的影响

闪蒸汽提脱氨过程中, 受喷射器抽真空度的限制, 废水的外排温度一般设定为 60°C, 为了保证吸收系统的稳定性, 通常设定浓硫酸经过稀释后硫酸质量分数控制在 25%~30% (以 25% 计), 当废水中的氨氮含量为 2 000 mg/L 时, 按公式 (1)~(6) 对系统进行热量衡算, 系统在不同温度下补充的蒸汽量见图 3。

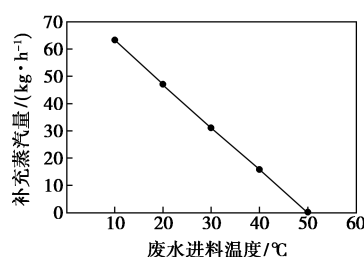
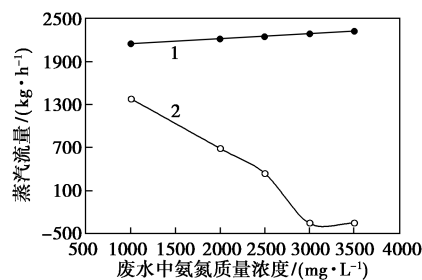


图 3 废水进料温度和补充蒸汽量关系

由图 3 可知, 在废水氨氮含量为 2 000 mg/L 情况下, 当进料温度 $\geq 50^\circ\text{C}$ 时, 蒸发结晶产生的二次蒸汽完全能够满足汽提脱氨补充蒸汽要求, 系统无需额外补充蒸汽。正常运行情况下, 进水温度基本在 35~40°C, 对装置运行平稳影响相对较弱。

3.3 废水中氨氮含量对蒸汽耗量即补充蒸汽量的影响

装置运行过程中, 由于上游工序的变化, 废水中氨氮含量经常变化, 带动蒸汽量的变化, 对正常运行带来一定的影响, 需要掌握过程规律, 及时调整工艺参数, 保证过程稳定运行。图 4 为不同氨氮含量的废水对蒸汽耗量及补充蒸汽的影响。



1—系统蒸汽耗量; 2—补充蒸汽量

图 4 废水中氨氮含量变化对系统蒸汽耗量及补充蒸汽量的影响

(下转第 198 页)

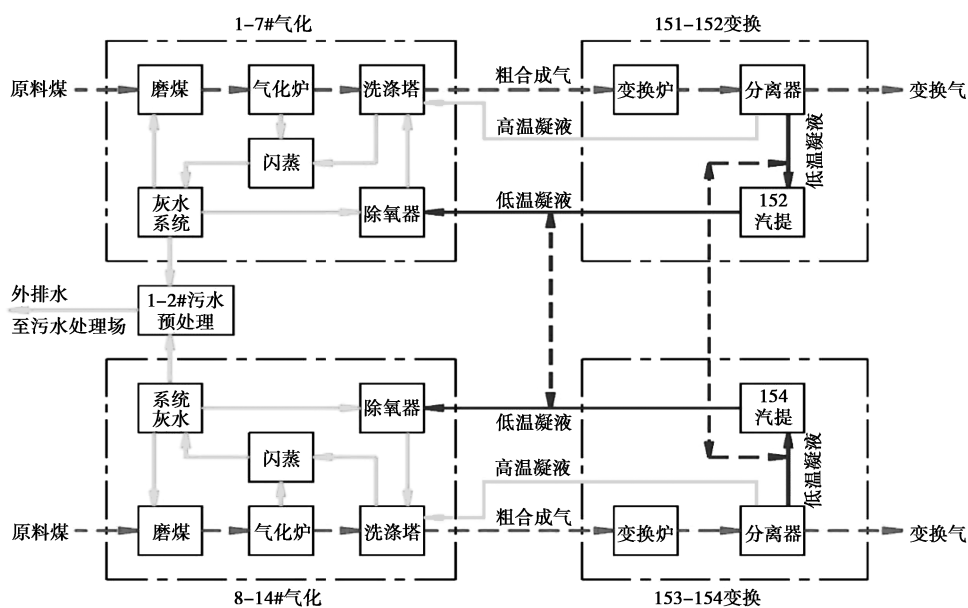


图 1 上下游装置间系统配置

从图 1 可以看出,2 个气化生产序列与 4 个变换系列、2 个变换凝液汽提系统间的关系。同时,气化装置与变换单元间水系统的唯一外排点在污水预处理。在变换单元凝液汽提系统未运行状态下,凝液中氨氮及二氧化碳的不断累积直接导致气化水系统氨氮过高,最终影响污水预处理单元的进水水质氨氮含量过高。凝液汽提系统处理的负荷直接转移至污水预处理进行提氨,从污水预处理装置投运以

后的各项分析数据来看,气化装置外排污水氨氮指标能够满足全厂污水处理场要求的 350×10^{-6} 以内。变换单元凝液汽提未在线运行,气化装置水系统环境变差,但对气化装置界区外无影响。但是由于污水预处理装置自身的局限性,即每运行一定时间就需进行酸洗,因此大量高氨氮未经处理的灰水直接送至全厂污水处理场,对其瞬时冲击负荷较大,同时影响其生化处理细菌的寿命。若变换凝液汽提系统

(上接第 196 页)

从图 4 中可以看出,随着废水中氨氮含量的增加,系统整体的蒸汽耗量增加;但补充蒸汽用量降低,当废水中氨氮质量浓度增加到 2750 mg/L 左右时,即不需要补充蒸汽,蒸发结晶产生的二次蒸汽即能满足脱氨要求补充蒸汽;当废水中氨氮质量浓度增加到 2750 mg/L 时,蒸发结晶产生的二次蒸汽已经大于脱氨需要补充的蒸汽,这时需要向外界排放部分蒸汽,使系统的热量达到平衡。

4 结论

系统直接生产硫酸铵溶液和蒸发结晶生产硫酸铵的能耗对比结果可以看出,在相同条件下,采用蒸发结晶二次蒸汽回用工艺与直接生产硫酸铵溶液总蒸汽耗量基本一致;蒸发结晶和闪蒸汽提脱氨技术集成一起,在生产固体硫酸铵的同时,保证过程能耗不至于增加,达到节能的目的,同时也解决了硫酸铵

溶液过剩的不利局面。废水中氨氮含量的增加,使得系统整体的蒸汽耗量增加,但补充蒸汽用量降低,且到一定含量时,不需要补充蒸汽,甚至排放过多蒸汽。

参考文献

- [1] 宋云华,陈建铭,牛小红,等.高浓度氨氮废水处理成套技术[R].全国氨氮污染控制技术高峰论坛,69-77.
- [2] 陈位宾,基于 Aspen Plus 的 ADC 发泡剂氨氮废水处理工艺模拟与优化[D].北京:北京化工大学,2016.
- [3] 李武.高浓度氨氮废水吹脱与氨氮资源化研究[D].南京:南京工业大学,2011.
- [4] 苏历全,废水处理氨氮技术研究[J].淮南职业技术学院学报,2008,(26):36-38.
- [5] 马晓迅,夏素兰,曾庆荣.化工原理[M].北京:化学工业出版社,2010:294-303.
- [6] 汪镇安等.化工工艺设计手册[M].北京:化学工业出版社,2008:637-639.
- [7] 迪安 JA.兰氏化学手册[M].2 版.北京:科学出版社,2003.■