

氨氮废水汽提精馏与 MVR 联用技术设计计算

李 雅¹, 赵宇婧¹, 李志强¹, 刘晨明^{2*}

(1. 北京赛科康仑环保科技有限公司, 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要:针对氨氮含量为 14 g/L、进料流量为 100 m³/h、出水氨氮浓度 < 10 mg/L、回收浓氨水 15% 以上的体系进行了理论物料衡算, 发现汽提精馏与 MVR 联用技术脱氨与直接蒸汽加热相比, 吨废水处理的水蒸汽耗量降低了 101.5 kg (不计首次开车时通入的蒸汽量), 塔釜废水减量 119.8 kg, 回收 15% 浓氨水增量 18.3 kg; 并计算获得压缩机实际功率 $W_0 = 2.10 \times 10^6$ W。理论验证了汽提精馏与 MVR 联用技术节能降耗的可行性。

关键词: 精馏; MVR; 汽提脱氨; 物料衡算; 压缩机功率; 节能降耗

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0227-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.044

Design and calculation for ammoniacal nitrogen wastewater stripping distillation combined with MVR technology

LI Ya¹, ZHAO Yu-jing¹, LI Zhi-qiang¹, LIU Chen-ming^{2*}

(1. Beijing Cycle Columbus Environmental Science & Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Theoretical material balance calculation is carried out for the system with 14 g·L⁻¹ of ammoniacal nitrogen, 100 m³·h⁻¹ of feed flow rate, less than 10 mg·L⁻¹ of ammoniacal nitrogen in effluent and a recovery of more than 15% concentrated ammonia water. It is found that the steam consumption needed for treating one ton of wastewater by stripping distillation combined with MVR technology is 101.5 kg (excluding the steam input during the first start-up) less than by direct steam heating technology, the wastewater in tower kettle drops by 119.8 kg, and the recovery of 15% concentrated ammonia water is increased by 18.3 kg. It is obtained from calculation that the actual power of the compressor $W_0 = 2.10 \times 10^6$ W. The feasibility to reach energy conservation and consumption reduction by stripping distillation combined with MVR is verified theoretically.

Key words: distillation; MVR technology; stripping and removing ammonia; material balance; compressor power; energy conservation and consumption reduction

有色冶金、稀土、三元前驱体、煤化工等很多行业会产生大量的氨氮废水, 其存在会导致水体富营养化, 鱼虾生物死亡, 危害巨大^[1]。其中有色冶金行业每年产生的氨氮废水超过 5 000 万 t, 而汽提精馏技术是回收废水高浓度氨氮的有效技术, 但是传统的汽提精馏脱氨工艺, 尽管在不改变精馏流程的前提下预热进料, 选定适宜的回流比、适宜的进料位置等来降低能耗, 但仍存在蒸汽耗量大、水量膨胀等问题, 导致能耗仍然较高。

以往对精馏过程的改进往往从精馏塔入手, 通过塔板数、进料位置、侧线采出、塔板结构、加压等进行改进^[2], 而没有从节能降耗的实质进行改进。若

要真正降低精馏塔能耗, 必须从塔顶热量回收的角度设计, 故本文中提出汽提精馏与 MVR 联用技术作为新型的精馏塔系统, 从物料衡算和压缩机功率的角度进行理论计算, 与传统的汽提精馏技术从能耗方面进行对比, 旨在验证该技术节能降耗的可行性并为该技术的最优化运行和工业化应用提供理论指导。

1 传统汽提精馏技术及汽提精馏与 MVR 联用脱氨技术简介

传统的汽提脱氨工艺流程见图 1。氨氮废水经碱液调节 pH, 预热后进入汽提精馏塔, 塔釜通入低

收稿日期: 2021-05-14; 修回日期: 2022-02-17

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划 (STS 计划) (KFJ-STB-161); 北京市优秀人才培养资助青年拔尖个人项目 (2018000021223ZK07)

作者简介: 李雅 (1990-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为工业水处理, yli@saikelanglun.com; 刘晨明 (1981-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为工业废水处理, 通讯联系人, cmliu@saikelanglun.com。

压饱和蒸汽对塔釜液体加热,其中废水中的分子氨随上升蒸汽进入气相中,逐渐建立气液平衡,待塔顶氨水质量分数 $>15\%$ 后,作为氨水产品采出,塔釜废水中氨氮浓度 $<10\text{ mg/L}$,可达标排放。

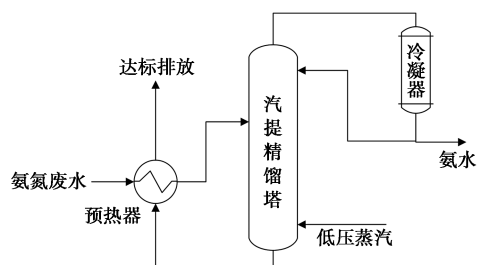


图 1 汽提精馏脱氨工艺流程

机械式蒸汽再压缩(MVR)技术可 100% 循环二次蒸汽的潜热,系统本身基本达到热平衡,仅在初次系统开机使用时引入外来新鲜蒸汽用于预热,从而大大降低了蒸发器对新鲜蒸汽的消耗量^[3]。

汽提精馏与 MVR 联用脱氨技术的工艺流程如图 2 所示,主要由预热器、汽提精馏塔、再沸器、一级冷凝器、二级冷凝器、压缩机组成。氨氮废水经预热器预热后进入汽提精馏塔进行汽提精馏脱氨,氨气随上升蒸汽上升,达到一定浓度后从塔顶采出,进入一级冷凝器与冷凝水换热冷凝,后进入二级冷凝器获得浓氨水,饱和蒸汽进入再沸器作为塔釜热源,将塔釜废水加热,从再沸器出来的蒸汽作为冷凝水进入一级冷凝器与塔顶氨气换热后升温变为水蒸汽,水蒸汽经压缩机压缩后作为压缩蒸汽进入再沸器循环使用。以此使蒸汽 100% 循环,实现了节能降耗。

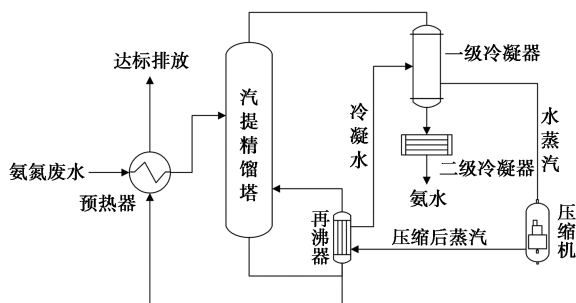


图 2 汽提精馏与 MVR 联用脱氨技术工艺流程

与传统的汽提脱氨相比,汽提精馏与 MVR 联用脱氨技术仅在第一次开机启动时需要引入蒸汽预热,后期不再需要引入外来蒸汽,使精馏过程蒸汽耗量大为降低。

2 汽提精馏塔的理论计算

2.1 参数选择

氨的平衡浓度受温度的影响,当废水温度达到 100°C 时,液相中的氨浓度几乎为 0,氨全部转移到了气相中。此外,操作压力的变化对氨的气液平衡也具有一定的影响。故结合经验,确定汽提脱氨塔操作温度塔顶为 95°C ,操作压力为常压,塔底为 105°C ,操作压力为 121.325 kPa (表压 20 kPa , 121 kPa)。

2.2 直接通蒸汽的汽提精馏塔全塔物料衡算

2.2.1 物料衡算方程

汽提精馏塔全塔物料衡算公式^[4-5]如下:

$$F + S = D + W \quad (1)$$

$$F x_F = D x_D + W x_W \quad (2)$$

精馏段:

$$L = RD \quad (3)$$

$$V = L + D = (R + 1)D \quad (4)$$

提馏段:

$$\bar{L} = L + qF \quad (5)$$

$$\bar{V} = V - (1 - q)F \quad (6)$$

式中, F 为汽提精馏塔进料量, m^3/h ; S 为塔釜饱和蒸汽通入量, m^3/h ; D 为塔顶采出氨水量, m^3/h ; W 为塔釜脱氨后出水流量, m^3/h ; x_F 为进料氨摩尔分数; x_D 为塔顶采出氨水中氨摩尔分数; x_W 为塔釜出水氨摩尔分数; L 为精馏段下降液体流量, m^3/h ; V 为精馏段上升蒸汽流量, m^3/h ; \bar{L} 为提馏段下降液体流量, m^3/h ; \bar{V} 为提馏段上升蒸汽流量, m^3/h ; q 为加料热状态参数; R 为回流比。

提馏段下降液体流量即为塔釜脱氨后出水流量,提馏段上升蒸汽流量即为塔釜通入的饱和蒸汽量,即得:

$$S = \bar{V} = V - (1 - q)F = \quad (7)$$

$$\bar{V} = (R + 1)D - (1 - q)F \quad (8)$$

以某企业氨氮废水为例,水量为 $100\text{ m}^3/\text{h}$,氨氮含量 14 g/L ,设计要求脱氨后废水中氨氮浓度 $<10\text{ mg/L}$,塔顶回收氨水质量分数 $>15\%$ 。则 $F = 100\text{ m}^3/\text{h}$, $x_F = 0.014$, $x_D = 0.15$, $x_W = 0.00001$ 。

2.2.2 气液相平衡

气液相平衡方程如下:

$$y_n = \alpha x_n / [1 + (\alpha - 1)x_n] \quad (10)$$

式中, x_n 为离开第 n 块塔板的液相组成; y_n 第 n 块塔板上上升蒸汽的组成; α 为氨气与水 2 组分的全塔相

对挥发度; α 可取塔顶和塔底的相对挥发度的几何平均值,即 $\alpha = \sqrt{\alpha_{\text{顶}} \alpha_{\text{底}}}$ 。

根据文献[6-7]得出氨水气液平衡的回归数据,得到氨气分压的半经验公式:

$$\lg P_{\text{NH}_3} = 1.11g x_{\text{NH}_3} - 1750/T + 8.92 \quad (11)$$

并结合亨利定律:

$$x_{\text{NH}_3} = H_x \cdot P_{\text{NH}_3} \quad (12)$$

式中, x_{NH_3} 为液相中 NH_3 的摩尔分数; P_{NH_3} 为 NH_3 的气相分压,kPa; H_x 为亨利系数,kPa⁻¹。

将式(12)取对数后带入式(11)可求得 x_{NH_3} 。并结合塔顶和塔底的温度及压力,可求得塔顶相对挥发度 $\alpha_{\text{顶}}$ 和 $\alpha_{\text{底}}$ 。

$\alpha_{\text{顶}}$: $T = 95^\circ\text{C}$,操作压力为常压(101 kPa), $y_{\text{NH}_3} = x_{\text{D}} = 0.15$,求得 $P_{\text{NH}_3} = 0.15 \times 101 = 15.15$ kPa,带入式(11)得 $x_{\text{NH}_3} = 0.012$ 。将 y_{NH_3} 和 x_{NH_3} 带入式(10)求得 $\alpha_{\text{顶}} = 14.53$ 。

$\alpha_{\text{底}}$: $T = 105^\circ\text{C}$,操作压力为121 kPa, $x_{\text{NH}_3} = x_{\text{w}} = 0.00001$,带入式(11)得 $P_{\text{NH}_3} = 0.0082$ kPa,则 $y_{\text{NH}_3} = P_{\text{NH}_3}/P_{\text{总}} = 0.000068$,将 y_{NH_3} 和 x_{NH_3} 带入式(10)求得 $\alpha_{\text{底}} = 6.8$ 。

则 $\alpha = 9.94$,故气液相平衡方程(10)可简化为:

$$y_n = 9.94x_n / (1 + 8.94x_n) \quad (13)$$

2.2.3 操作线方程及回流比计算

进料塔板上部的塔段称为精馏段,主要作用是提浓氨水。进料塔板下部的塔段为提馏段,主要作用是保证塔釜出水氨氮达标。

其中精馏段的操作线方程^[5]为:

$$y_{n+1} = [R/(R+1)]x_n - x_{\text{D}}/(R+1) \quad (14)$$

提馏段的操作线方程^[5]为:

$$y_{n+1} = (RD + qF) / [(R+1)D - (1-q)F] x_n + (Dx_{\text{D}} - Fx_{\text{F}}) / [(R+1)D - (1-q)F] \quad (15)$$

式中, y_{n+1} 为第 $n+1$ 层塔板上升蒸汽中氨的摩尔分数; x_n 为第 n 层塔板下降液体中氨的摩尔分数。

为保证塔顶氨水的纯度,设置塔顶回流,回流比 $R=L/D$,其中 L 为塔顶回流量, D 为塔顶采出量。

进料方程(q 线方程)^[5]为:

$$y = [q/(q-1)]x - x_{\text{F}}/(q-1) \quad (16)$$

式中, y 为进料板上气相的摩尔分数; x 为进料板之上一板的液相摩尔分数; q 线方程代表精馏段操作线方程和提馏段操作线方程交点的轨迹方程,是通过点 $(x_{\text{F}}, x_{\text{F}})$ 的直线,斜率为 $q/(q-1)$ 。

$q=0$ 时,精馏塔为饱和气体进料; $q=1$ 时,精馏塔为饱和液体进料; $0 < q < 1$ 时,精馏塔为气液混合状

态进料。

最小回流比:

$$R_{\text{min}} / (R_{\text{min}} + 1) = (x_{\text{D}} - y_{\text{e}}) / (x_{\text{D}} - x_{\text{e}}) \text{ 或}$$

$$R_{\text{min}} = (x_{\text{D}} - y_{\text{e}}) / (y_{\text{e}} - x_{\text{e}}) \quad (17)$$

其中 $(x_{\text{e}}, y_{\text{e}})$ 为相平衡方程和进料方程的交点。氨氮废水作为饱和液体进料, $q=1$,则式(16)变为 $x_{\text{q}} = x_{\text{F}} = 0.014$,则交点的横坐标 $x_{\text{e}} = 0.014$,带入相平衡方程(13),得 $y_{\text{e}} = 0.124$ 。带入式(17)可得 $R_{\text{min}} = 0.236$ 。

最小回流比对应无穷级数塔板,显然无法实现,设备过大而不经济。故根据经验确定最佳回流比 $R_{\text{适宜}} = (1.1 \sim 2)R_{\text{min}}$,取 $R_{\text{适宜}} = 1.5R_{\text{min}} = 0.354$ 。

根据 $x_{\text{F}} = 0.014$,回流比 $R = 0.354$,饱和液体进料,全塔物料衡算结果见表1。

表1 全塔物料衡算(直接蒸汽加热)

物相	进料(F)	通入 蒸汽量 (S)	塔顶采 出氨水 (D)	塔釜 出水 (W)
质量流量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	100	10.15	7.50	102.65
氨质量分数/%	1.4	0	15	0.001
氨摩尔分数	$x_{\text{F}} = 0.014$	0	$x_{\text{D}} = 0.15$	$x_{\text{w}} = 0.00001$

则处理 1 m^3 废水的蒸汽消耗为101.5 kg。

根据上述结果,可将精馏段操作线方程简化为:

$$y_{n+1} = 0.26x_n + 0.11 \quad (18)$$

提馏段操作线方程简化为:

$$y_{n+1} = 10.11x_n - 0.027 \quad (19)$$

2.3 汽提精馏与MVR联用精馏塔物料衡算

与2.2节相比,不通入蒸汽(如图2),使用汽提精馏与MVR联用技术,进行全塔物料衡算,其中公式(1)变为:

$$F = D + W \quad (20)$$

其他条件不变,并结合2.2节的其他公式计算,可获得汽提精馏与MVR联用技术全塔物料衡算结果。

则根据 $x_{\text{F}} = 0.014$,回流比 $R = 0.354$,饱和液体进料,全塔物料衡算结果见表2。

表2 全塔物料衡算(汽提精馏与MVR联用技术)

物相	进料(F)	塔顶采出氨水(D)	塔釜出水(W)
质量流量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	100	9.33	90.67
氨质量分数/%	1.4	15	0.001
氨摩尔分数	$x_{\text{F}} = 0.014$	$x_{\text{D}} = 0.15$	$x_{\text{w}} = 0.00001$

与直接蒸汽加热相比,处理每吨废水节约蒸汽

耗量 101.5 kg(不计首次开车时通入的蒸汽量),塔釜废水减量 119.8 kg,回收 15% 浓氨水增量 18.3 kg。整体做到了减少蒸汽耗量,降低了塔釜排水量,避免了废水体积膨胀,回收浓氨水增量。

根据上述结果,可将精馏段操作线方程简化为:

$$y_{n+1} = 0.26x_n + 0.11 \quad (21)$$

提馏段操作线方程简化为:

$$y_{n+1} = 8.18x_n - 3.96 \times 10^{-5} \quad (22)$$

2.4 MVR 压缩机功率的计算

影响压缩机功率的主要因素为蒸汽压缩后的升温。由于汽提脱氨系统蒸发量较小,因此因溶液蒸发浓缩导致的废水蒸发沸点升高是很小的,可忽略不计。根据气体和外界的换热情况,压缩过程可分为等温、绝热和多变 3 种情况,等温压缩消耗的功最小,因此压缩过程中希望能较好冷却,使其接近等温压缩^[8-11]。实际上,等温和绝热条件都很难做到,所以压缩过程都是介于两者之间的多变过程。如不考虑余隙的影响,则多变过程出口气温 T_2 和一个工作循环所消耗的外功 W 分别为:

$$T_2 = T_1(p_2/p_1)^{(k-1)/k} \quad (23)$$

$$W = p_1 V_c [k/(k-1)] [(p_2/p_1)^{(k-1)/k} - 1] \quad (24)$$

压缩机的效率 η 值在 0.7~0.9,取 $\eta=0.7$,则压缩机实际功率为:

$$W_0 = W/\eta \quad (25)$$

式中, T_1 、 T_2 分别代表压缩机进出口温度, K; p_1 、 p_2 分别为压缩机气体进出口压力, kPa; V_c 为吸入容积; k 称为多变指数, $1 < k < \gamma$; γ 为绝热指数。

为保证汽提精馏脱氨塔的运行效果,设定进压缩机的水蒸汽为常压 0.1 MPa,温度为 100°C (373.15 K),出压缩机的水蒸汽压力为 0.4 MPa,温度为 140°C (413.15 K),带入公式(23),得多变指数 $k=1.08$ 。

根据 2.2 节,处理 1 m³ 废水需要消耗蒸汽 101.5 kg,以 100 m³/h 的处理量,则汽提精馏和 MVR 联用技术首次开车需要通入的蒸汽量以运行 1 h 计为 10.15 m³。则压缩机的容积 V_c 取值为 10.15,将 $k=1.08$ 带入到公式(24),计算得压缩机 1 个循环的外功率为 $W=1.47 \times 10^6$ W。

则压缩机的实际功率由式(25)得出: $W_0 = 2.10 \times 10^6$ W。

3 结论

通过对传统汽提精馏脱氨和汽提精馏与 MVR 联用技术的原理介绍,强调了汽提精馏与 MVR 联用技术具有节能降耗的优势。并通过对氨氮含量为 14 g/L,进料流量为 100 m³/h,出水氨氮浓度 <10 mg/L,回收浓氨水 15% 以上的体系进行了理论物料衡算,通过计算结果对比,发现汽提精馏与 MVR 联用技术脱氨的吨水蒸汽耗量较直接蒸汽加热法降低了 101.5 kg(不计首次开车时通入的蒸汽量),塔釜废水减量 119.8 kg,回收 15% 浓氨水增量 18.3 kg。并通过计算获得压缩机的实际功率 $W_0 = 2.10 \times 10^6$ W。理论验证了汽提精馏与 MVR 联用技术节能降耗的可行性。

参考文献

- [1] 李志强.聚丙烯疏水膜处理低浓度氨氮废水的试验研究[J].工业水处理,2016,36(8):69-72.
- [2] 杨秉翔.煤气化废水酚氨回收装置的节能研究[D].青岛:青岛科技大学,2013.
- [3] 申涛,赵旭.机械蒸汽再压缩技术在高氨氮废水处理中的应用[J].化工机械,2013,40(6):816-818,837.
- [4] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等.化工原理(上册)[M].3版.北京:化学工业出版社,北京,2006.
- [5] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等.化工原理(下册)[M].3版.北京:化学工业出版社,北京,2006.
- [6] 吴筱,刘晨明,李志强.有色冶炼氨氮废水脱氨系统设计与工业实践[J].有色金属:冶炼部分,2020,(10):93-98.
- [7] 吕秉玲.氨水溶液的氨蒸汽压和水蒸汽压计算式[J].化学工程,1986,(3):47-51.
- [8] 李帅旗,何世辉,宋文吉,等.基于蒸汽压缩技术的热泵蒸汽系统热力性能分析[J].化工进展,2020,39(9):3583-3589.
- [9] 赵远扬,刘广彬,李连生,等.机械蒸汽再压缩系统的性能分析[J].流体机械,2017,45(6):16-20,60.
- [10] 刘殿宇.MVR 单效强制循环蒸发器的设计及注意事项[J].化工与医药工程,2019,40(6):39-42.
- [11] 许克,李红玲,曾辉,等.蒸汽再压缩技术处理高浓度氨氮废水的工程实例[J].广东化工,2012,39(7):139,111.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。