

# 多效蒸发技术浓缩石化企业含盐废水的操作方案优化分析

刘天柱<sup>1</sup>, 张 华<sup>1</sup>, 赵东风<sup>1</sup>, 薛建良<sup>2</sup>, 李 石<sup>1</sup>, 刘 伟<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:**采用浓缩石化企业含盐废水的多效蒸发(MED)实验室小试装置,并结合热性能分析的方法,优化考察了蒸发器类型(升膜、降膜)和效数对含盐废水浓缩效果的影响。同时,基于MED运行过程中物料和热量平衡,建立了一套计算MED系统加热蒸汽利用率(HSU)的数学模型。结果表明,以汽水比(GWR)和浓缩比(CR)为评价指标,一效升膜的性能优于一效降膜;从一效至三效系统,随着效数的增加,MED系统的性能提高,三效MED系统汽水比为0.50:1,浓缩比可达3.57。三效降-升-升的HSU最高,为80.32%,被确定为最优操作方案。

**关键词:**多效蒸发;含盐废水;石化企业;操作方案;优化

**中图分类号:**TQ028.6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)11-0140-04

## Optimization and analysis on operation scheme of MED concentrating saline wastewater of petrochemical enterprises

LIU Tian-zhu<sup>1</sup>, ZHANG Hua<sup>1</sup>, ZHAO Dong-feng<sup>1</sup>, XUE Jian-liang<sup>2</sup>, LI Shi<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** The influence of different evaporator types (falling film and climbing film) and effect numbers on the condensation of saline wastewater by using the lab-scale multi-effect distillation (MED) are investigated. A mathematical model to calculate the heating steam utilization efficiency is established based on the material and heat balance in MED operation process. The results show that the performance of climbing film system is better than that of falling film by using gas-water ratio (GWR) and concentration ratio (CR) as evaluating indicators. The performance of MED increases with the increase in effect numbers. GWR and CR of three falling-climbing-climbing (FCC) system are 0.50:1 and 3.57, respectively. In addition, FCC has the maximum heating steam utilization efficiency (80.32%). Ultimately, FCC is considered as optimal operation scheme.

**Key words:** MED; saline wastewater; petrochemical enterprises; operation scheme; optimization

石化企业是我国重要的支柱产业,也是耗水和排污大户。近年来,为缓解企业用水紧张状况和减少污水排放带给环境的危害,石化企业积极开展了排污系统优化、污水深度处理和回收利用等工作,污水系统回收率已提高到70%~85%,外排水达标率达到99%以上,节水减排效果显著<sup>[1]</sup>。但仍与国外污水的“零排放”和“趋零排放”水平相差很大。高含盐废水作为石化企业一种难处理的特种废水,一直是制约石化企业“零排放”的重要瓶颈问题。至今,含盐废水的处理仍以传统的生物法<sup>[2-3]</sup>和物理化学法为主,如离子交换、反渗透、电渗析和多效蒸发(MED)等技术<sup>[4-5]</sup>。然而,生物法处理含盐废水需驯化耐盐微生物,且水源不能充分回收利用等缺

点,使其应用具有很大的局限性<sup>[6-7]</sup>。

MED是一种历史悠久的脱盐技术<sup>[8]</sup>。因其对进水水质要求低、结垢率低、热效率高、腐蚀率低和可利用工厂(炼厂、电厂)的低温余热等优点,在处理石化企业含盐废水方面具有广阔的应用前景<sup>[9-10]</sup>。但利用MED处理石化企业含盐废水的研究不多,Zhao等<sup>[11]</sup>已对此有了初步的研究。Sen等<sup>[12-14]</sup>以小型竖管MED处理偏远地区含盐水,从MED系统的设计、制造、运行参数的优化和总传热系数的研究等方面入手,得到日处理量为几立方米的小型MED装置,然而并未对实际运行中MED系统热性能进行计算分析。目前对MED脱盐的研究主要集中于通过建立数学模型对过程运行参数影响

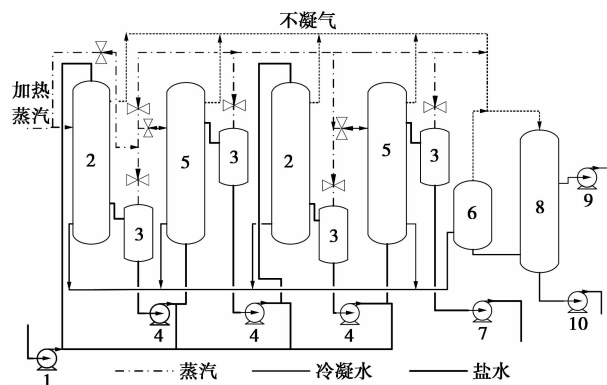
进行预测<sup>[15-17]</sup>,而建立实验室小试装置进行脱盐实验和系统热性能分析的研究较少。

利用实验室 MED 小试装置对操作方案的优化主要包括蒸发器类型、效数和 HSU。升、降膜蒸发器换热效率不同,导致系统的浓缩比和汽水比不同,进而由不同蒸发器组成的 MED 的热效率和投资成本不同。此外, MED 系统的 HSU 直接与制水成本相关,是影响 MED 经济性的另一个重要因素。因此,利用 MED 实验室小试装置考察一效升、降膜及其组合 MED 系统对模拟含盐废水的处理效果,包括浓缩比、汽水比和出料浓度。并在此基础上,遵循物料和热量平衡,以 MED 系统为整体建立简单的数学模型,通过热力计算,得到不同系统的 HSU。从而最终确定最优的操作方案。

## 1 实验装置与方法

### 1.1 实验装置

MED 浓缩含盐废水的过程:首先加热蒸汽和进料盐水同时进入第一效蒸发器,经换热后加热蒸汽冷凝成淡水,进料盐水被加热至相应压力下的沸点,进入处于负压状态的闪蒸器闪蒸产生二次蒸汽,进而与被浓缩的盐水进入第二效蒸发器中重复上述过程,如此逐效进行,直至末效产生的二次蒸汽进入末效冷凝器冷凝。装置的进料方式为顺流,流程如图 1 所示。



1—进料泵;2—降膜;3—闪蒸器;4—循环泵;  
5—升膜;6—汽水分离器;7—出料泵;8—末效冷凝器;  
9—真空泵;10—冷凝水泵

图 1 实验装置流程图

### 1.2 实验方案

蒸发器的类型和效数是影响 MED 性能的重要因素。不同蒸发器的换热效率不同,导致 MED 的汽水比和浓缩比不同;效数不仅直接影响 MED 的汽水比进而影响到制水成本,也与设备的投资成本密切

相关。因此,首先通过实验考察不同升、降膜和效数对 MED 的影响。MED 效间压力差也是影响系统性能的一个因素,故实验中各效需设定一定的压力差。方案如表 1 所示。

表 1 不同蒸发器组成的实验方案

效数	实验方案	组合方式	各效真空度/MPa
一效	A	降(F)	-0.080
	B	升(C)	-0.080
二效	C	降-升(FC)	-0.060、-0.080
三效	D	降-升-升(FCC)	-0.045、-0.065、-0.085

### 1.3 性能指标

汽水比(gas-water ratio, GWR)是指系统所用加热蒸汽质量与所得冷凝水质量之比,直接反映多效蒸发系统的热量利用率和经济性能<sup>[18]</sup>。

$$GWR = S/D$$

式中,  $S$  为加热蒸汽质量, kg;  $D$  为冷凝水质量, kg。

浓缩比(concentration ratio, CR)是指系统出料盐度与进料盐度之比,浓缩比的大小与多效蒸发系统的结垢率相关,直接反映多效蒸发的浓缩效率<sup>[19]</sup>。

$$CR = W_1/W_2$$

式中,  $W_1$  为进料盐水的盐度, %;  $W_2$  为出料盐水的盐度, %。

加热蒸汽利用率(heating steam utilization, HSU)是指系统运行一段时间内所获得的热量与所耗加热蒸汽总热量之比,与 MED 的运行成本密切相关,直接影响着系统的制水成本。

$$HSU = \Delta Q/Q_s$$

式中,  $\Delta Q$  为系统所获得的热量, kJ;  $Q_s$  为系统所耗加热蒸汽总热量, kJ。

### 1.4 数学模型建立

在整个 MED 运行过程中遵循物料和热量平衡,故可将 MED 系统作为一个整体,建立衡算系统 HSU 的数学模型,模型如图 2 所示。

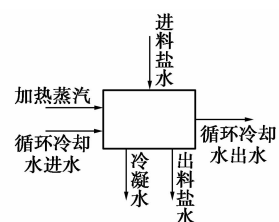


图 2 MED 数学模型示意图

在 MED 系统中,各物料的热量计算式如下:

$$M_{b,in} \times X_{b,in} = M_{b,out} \times X_{b,out}$$

$$Q_s = M_s \times I_s$$

$$Q = c \times M \times t$$

式中,  $M_{b,in}$  为含盐水进料量, kg;  $M_{b,out}$  为含盐水出料量, kg;  $X_{b,in}$  为进料盐度, %;  $X_{b,out}$  为出料盐度, %;  $Q_s$  为加热蒸汽热量, kJ;  $M_s$  为加热蒸汽消耗量, kg;  $I_s$  为蒸汽值焓, kJ/kg;  $Q$  为溶液所含热量, kJ;  $c$  为溶液的比热容, kJ/(kg·K);  $M$  为溶液的量, kg;  $t$  为溶液温度, °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果与讨论

4 种方案的操作条件相同, 进料流量为 75 kg/h, 进料质量分数为 0.6%, 进料温度为 10.2°C, 加热蒸汽流量为 13 m<sup>3</sup>/h, 蒸汽温度 150°C, 压力 0.4 MPa (密度为 2.679 kg/m<sup>3</sup>)。对不同系统的汽水比和浓缩比的比较分析, 如表 2 所示。

表 2 不同系统的 GWR 和 CR 的比较

方案	F(A)	C(B)	FC(C)	FCC(D)
GWR	1.58:1	1.13:1	0.58:1	0.50:1
CR	1.12	1.29	2.43	3.57

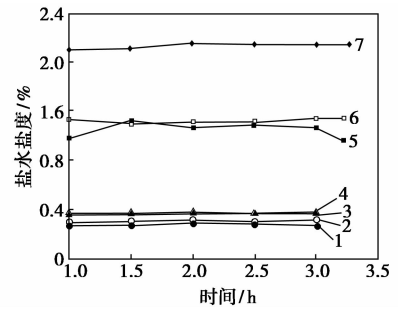
由表 2 可以看出, 方案 B 的汽水比低于方案 A, 而浓缩比高于方案 A。这是因为方案 B 在进料过程中, 进料盐水借助泵自下向上进入蒸发器垂直管中, 在管中的停留时间较长, 与加热蒸汽的换热充分; 与此相反, 方案 A 中盐水与加热蒸汽的换热较差。但方案 B 的汽水比最小为 1.13:1, 浓缩比最高仅为 1.29; 方案 D 的浓缩比和汽水比分别为 0.50:1 和 3.57, 两者相差较大。由此可知, 汽水比随着效数的增加而降低, 而浓缩比随之升高。其主要原因是在效数较低的系统, 第一效闪蒸器中形成的二次蒸汽直接被冷凝, 造成了巨大的蒸汽浪费, 热效率低; 同时, 在进料液没有预热的情况下, 加热蒸汽主要用于把进料盐水加热到对应的沸点, HSU 低。当增大效数时, 闪蒸器中产生的二次蒸汽被重复利用, 热效率增大, 同时被加热的盐水被重复浓缩。因此, 随着

表 3 不同系统的进出物料参数

MED	输入				输出					
	温度/°C	盐度/%	比热容(比焓)/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	总量/kg	温度/°C	盐度/%	比热容(比焓)/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	总量/kg		
F	加热蒸汽	151		2748.7	41	冷凝水	15	0	4.187	69.7
	进料	10.2	0.6	4.187	240	出料	70	0.672	4.144	214.3
	进循环冷却水	10.2	0.02	4.191	1200	出循环冷却水	18	0.02	4.178	1200

效数的增加, 汽水比降低, 浓缩比增大。

由图 3 可以看出, 方案 A 的出料盐度略低于方案 B、C 和 D 的第一效出料盐度, 方案 C 和 D 第一效和第二效的出料盐度相差不大; 此外, 出料盐度逐效增大。各系统中第一效的出料盐度相差不大, 主要是因为进料在没有预热的情况下进入蒸发器中, 进料流量和加热蒸汽流量相同, 盐水升高的温度相差不大, 盐水发生闪蒸产生的二次蒸汽基本相同, 因此第一效的出料盐度相差不大。此外, 在进料的过程中, 被加热的盐水随着不断地加热闪蒸导致质量逐渐减少, 进而进入第三效升膜时的流量很小, 导致盐水在蒸发器垂直管中的停留时间过长, 而使盐水被不断加热蒸发而浓缩, 因此, 第二效和第三效的出料盐度较大。



1—F 出料; 2—C 出料; 3—FC 第一效出料; 4—FCC 第一效出料; 5—FC 第一效出料; 6—FCC 第二效出料; 7—FCC 第三效出料

图 3 不同系统各效的出料盐度的比较

综上所述, 一效升膜浓缩盐水的效果优于一效降膜; 随着效数的增大, 系统的汽水比降低, 浓缩比升高; 三效降-升-升系统的汽水比为 0.50:1, 浓缩比可达 3.57, 且各效的出料盐度分别为 0.771%、1.518% 和 2.142%, 因此, 三效降-升-升浓缩盐水的效果最好。

### 2.2 热性能分析

MED 系统的蒸汽消耗量与制水成本密切相关, 高的 HSU 可降低系统的制水成本, 进而提高系统的经济性能。结合上述实验结果, 通过对不同方案 HSU 的计算, 确定最优的操作方案。利用上述实验所得进出物料的参数, 根据进出物料热量平衡, 对不

续表

MED	输入				输出					
	温度/°C	盐度/%	比热容(比焓)/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	总量/kg	温度/°C	盐度/%	比热容(比焓)/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	总量/kg		
C	加热蒸汽	151		2748.7	41	冷凝水	15	0	4.187	97.2
	进料	10.2	0.6	4.187	240	出料	72	0.771	4.144	186
	进循环冷却水	10.2	0.02	4.191	1200	出循环冷却水	21	0.02	4.178	1200
FC	加热蒸汽	151		2748.7	41	冷凝水	17	0	4.187	189.4
	进料	10.2	0.6	4.187	240	出料	65	1.46	4.148	98.8
	进循环冷却水	10.2	0.02	4.191	1800	出循环冷却水	24	0.02	4.178	1800
FCC	加热蒸汽	151		2748.7	41	冷凝水	15	0	4.187	221
	进料	10.2	0.6	4.187	240	出料	44	2.142	4.048	67.2
	进循环冷却水	10.2	0.02	4.191	2100	出循环冷却水	30	0.02	4.178	2100

注:表中水、盐水的比热容和蒸汽的比焓均查自《化学化工物性手册无机卷》。

同MED系统HSU进行计算,参数主要包括加热蒸汽的温度、压力和比焓,进料盐水和循环冷却水的温度、比热容等,如表3所示。

依据上述实验数据和MED数学模型,对本实验所采取的方案进行HSU核算,结果如表4所示。

表4 不同系统的HSU的比较 %

方案	F(A)	C(B)	FC(C)	FCC(D)
HSU	47.40	50.55	62.17	80.32

由表4可知,方案B的HSU高于A,但仅高出3.15%;比较方案B、C和D的HSU,方案B比A高出14.77%,方案D比C高出18.15%,可达80.32%。故随着效数的增大,HSU明显提高。这是因为在一效系统中,从一效产生的二次蒸汽直接被冷凝,一效系统的HSU低;而通过增大效数,第一效产生的二次蒸汽进入下一效继续作为热源,故二效和三效系统的热利用效率显著提高。因此,效数提高可以直接提高热能的重复利用率,使系统的HSU增大。但是,由于盐水沸点升高及流动阻力所造成的温差损失的存在,如果维持盐水顶值温度不变,单纯增加效数将显著增大传热面积,而且装置制造费用也相应提高,因此设备总投资将随之增大。故在实际应用中,效数的选择要结合装置的投资和制水成本,选择合适的效数。综上,可以确定三效降-升-升为最优的操作方案。

### 3 结论

针对石化企业含盐废水的浓缩处理,以NaCl溶液为研究对象,分别考察了4种不同系统对含盐废水的处理效果。并在此基础上,基于系统的物料和热量平衡,建立了计算MED系统HSU的数学模型。

实验结果表明,一效升膜浓缩盐水的效果优于一效降膜;随着效数的增加,系统的浓缩比升高,汽水比降低,三效降-升-升系统的汽水比为0.50:1,浓缩比可达3.57。此外,由对4种系统HSU的计算可知,随着效数的增大,蒸汽可以被重复利用,而增大了利用率,故三效降-升-升系统的HSU最高,为80.32%,为最优的操作方案。

### 参考文献

- [1] 赵欣梅,王万福,张晓飞,等. 炼化浓盐水处理与资源化工艺探讨[J]. 油气田环境保护,2011,21(1):11-14.
- [2] 邹小玲,丁丽丽,赵明宇,等. 高盐度废水生物处理研究[J]. 工业水处理,2008,28(9):1-4.
- [3] Ismail S B, de La Parra C J, Temmink H, et al. Extracellular polymeric substances (EPS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors operated under high salinity conditions[J]. Water Research, 2010, 44(6):1909-1917.
- [4] Tanaka Y. Ion-exchange membrane electrodialysis program and its application to multi-stage continuous saline water desalination[J]. Desalination, 2012, 301:10-25.
- [5] 刘启明,田清华,马建华,等. 含盐废水电渗析膜分离处理工艺研究[J]. 生态环境学报,2012,21(9):1604-1607.
- [6] 夏世斌. 高含盐石化废水生化处理的研究进展[J]. 中国水运:学术版,2006,6(7):93-94.
- [7] 邹士洋,张建平,伍俊荣,等. 生物技术处理高含盐废水的研究进展[J]. 工业水处理,2008,28(11):1-4.
- [8] Al-Shammiri M, Safar M. Multiple-effect distillation plants; State of the art[J]. Desalination, 1999, 126(1/2/3):45-59.
- [9] Shakouri M, Ghadamian H, Sheikholeslami R. Optimal model for multi effect desalination system integrated with gas turbine[J]. Desalination, 2010, 260(1):254-263.
- [10] 高丽丽,张琳,杜明照. MVR蒸发与多效蒸发技术的能效对比分析研究[J]. 现代化工,2012,32(10):84-86.
- [11] Zhao D, Xue J, Li S, et al. Theoretical analyses of thermal and economical aspects of multi-effect distillation desalination dealing with high-salinity wastewater[J]. Desalination, 2011, 273(2):292-298.

(下转第145页)

找出四氯化硅氯化料精馏适合的工艺路线。

## 1 2 种精馏工艺模型

脱轻-脱重工艺的模块图如图 1 所示。一级塔脱除沸点比  $\text{SiHCl}_3$  低的组分,富集到塔顶馏出,塔底物料进入二级塔。在二级塔,沸点比  $\text{SiHCl}_3$  高的组分富集到二级塔塔底,塔顶得到高纯三氯氢硅产品。

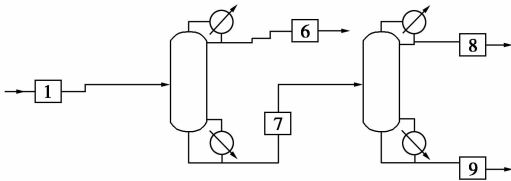


图 1 脱轻-脱重工艺模块

脱重-脱轻工艺的模块图如图 2 所示,一级塔脱除沸点比  $\text{SiHCl}_3$  高的组分,富集到塔釜,塔顶物料进入二级塔。沸点比  $\text{SiHCl}_3$  低的组分由二级塔塔顶馏出,塔釜得到高纯三氯氢硅产品。

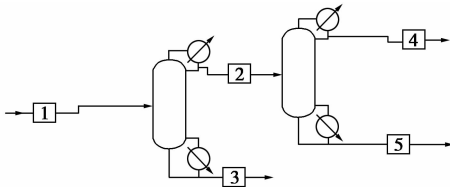


图 2 脱重-脱轻工艺模块

## 2 模型计算过程

对四氯化硅氯化料精馏中的 2 种工艺路线的每一个精馏塔模型,先用 Winn-Underwood-Gilliland 简捷法进行估算。根据进料组成、操作压力和分离要求,计算出最小回流比、最小塔板数,以及给定回流比下的塔板数和进料板位置。之后,将估算得到

的塔板数和回流比代入严格法模型,同时联立求解物料平衡、能量平衡和相平衡关系,用逐板计算法求解给定精馏塔的分离结果。在分离要求得到满足的前提下,对进料板位置、回流比和塔顶(塔底)采出率进行优化,得到热负荷更低、采出量更高的操作方案。

在脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种工艺的一级塔进料组成方面,给出了 3 种不同组成的进料,对应于进料在较大范围变化时的典型情况。这样做的目的在于,既能考察单一工艺进料组成中三氯氢硅质量分数从小到大变化时各个精馏塔进料板位置、回流比和冷凝器负荷、再沸器负荷等关键参数的变化趋势,又能对比 3 种进料组成下 2 种工艺的综合热负荷大小,为四氯化硅氯化料精馏的工艺路线选择提供指导。

## 3 模拟和优化结果及分析

为了观察大范围进料情形下氯化料精馏工艺的效果,在常见进料组成的基础上,设定了 3 种氯化料精馏工艺的进料组成,如表 1 所示。进料温度  $40^\circ\text{C}$ ,进料压力 200 kPa,塔顶压力 150 kPa,塔底压力 170 kPa。分离要求为产品物流中 TCS 质量分数在 0.999 9 以上,STC 质量分数在 0.000 1 以下。

表 1 氯化料精馏进料组成及质量流量 kg/h

分子式	进料组成 1	进料组成 2	进料组成 3
$\text{SiHCl}_3$	260	560	860
$\text{SiCl}_4$	3700	3100	3100
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	40	40	40
$\text{PCl}_3$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$

经过计算,3 种进料的脱轻-脱重和脱重-脱轻工艺的分离结果如表 2 所示。

(上接第 143 页)

- [12] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, *et al.* A small scale Multi-effect Distillation (MED) unit for rural micro enterprises: Part I—design and fabrication[J]. Desalination, 2011, 279(1): 15–26.
- [13] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, *et al.* A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises: Part II—Parametric studies and performance analysis[J]. Desalination, 2011, 279(1): 27–37.
- [14] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, *et al.* A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises: Part III—Heat transfer aspects[J]. Desalination, 2011, 279(1): 38–46.
- [15] Ameri M, Mohammadi S S, Hosseini M, *et al.* Effect of design parameters on multi-effect desalination system specifications[J]. De-

salination, 2009, 245(1): 266–283.

- [16] Kamali R K, Abbassi A, Sadough Vanini S A. A simulation model and parametric study of MED-TVC process[J]. Desalination, 2009, 235(1): 340–351.
- [17] Shakib S E, Amidpour M, Aghanajafi C. A new approach for process optimization of a METVC desalination system[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 37(1/2/3): 84–96.
- [18] 王彬, 崔东胜, 刘立强, 等. 多效膜蒸馏技术浓缩回收废水中的二甲亚砷[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1091–1098.
- [19] Kouhikamali R, Mehdizadeh M S. Process investigation of different locations of thermo-compressor suction in MED-TVC plants[J]. Desalination, 2011, 280(1): 134–138. ■