年处理40万吨含混盐废水的蒸发结晶工艺及设备设计

班级：过程162班 姓名：马旭 指导老师：刘燕

摘 要：

石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺在我国燃煤电厂中广泛应用，但其产生的脱硫废水处理起来十分困难，且处理过程中易出现严重的结垢问题，对设备的腐蚀也比较严重，是火电厂废水处理的难点。首先，本文介绍了脱硫废水处理的常用方法及其优缺点；其次，本文设计了一种处理含混盐脱硫废水的工艺方案，包括预处理、蒸发浓缩、结晶分盐三个工段，并对其蒸发浓缩工段进行了详细的工艺计算；此外，本文还对主要设备进行了结构、强度设计，绘制了其装配图及零件图，并对标准设备进行了选型。

关键词： 脱硫废水 MVR 多效蒸发 工艺设计 设备设计

1 绪论

石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺技术较为成熟，在我国燃煤电厂中得到了广泛的应用，但该工艺产生的污染物含量高、成分复杂的脱硫废水，处理起来十分困难，且处理过程中易出现严重的结垢问题，对设备的腐蚀也比较严重，是火电厂废水处理的最大难点，是实现废水零排放的重要环节。本文对年处理40万吨含混盐废水的蒸发结晶工艺进行设计并对主要设备进行选型和设计。

火电厂产生的脱硫废水成分具有以下特点，直接影响废水处理工艺及其设备选型和设计。①高悬浮物含量：悬浮物颗粒较小，主要为石膏颗粒、飞灰等，需要一定的预处理工序；②含盐量高：主要含Ca2+、Mg2+、Na+、Cl-、SO42-等离子，其中Ca2+、Mg2+易引起废水处理设备严重的结垢问题，对废水处理工艺要求较高，Cl-具有较强的腐蚀性，对设备材质的防腐性能要求较高，NaCl、Na2SO4可通过结晶分盐回收利用；③重金属含量不高但种类很多：除Fe2+、Al3+外，还含有汞、铅、镍、锌、铜等重金属污染物。④水质波动大，具有一定的波动范围，须在工艺流程设计及设备选型、设计时应充分考虑。

脱硫废水零排放技术一般由预处理、浓缩和固化等三个步骤组成，目前应用最为广泛、技术较为成熟的是预处理+传统蒸发结晶、预处理+膜浓缩+传统蒸发结晶等技术。任务书中给出原料液中氯化钠质量浓度2%-3%、硫酸钠质量浓度6%-8%，并要求主要产品为硫酸钠固体。

通过综合考虑各因素，对比主要技术路线的优缺点、技术成熟度等，最终选择前者总路线，确定了“预处理+MVR预浓缩+两效强制循环蒸发”的方案：预处理采用“Ca(OH)2–Na2SO4–Na2CO3三级软化”工艺，利用后续工艺产生的硫酸钠代替部分碳酸钠，降低加药成本；选用MVR降膜蒸发器进行预浓缩，有效减小废水量，且较为节能；采用两效顺流强制循环蒸发，满足两种分盐结晶的工艺要求，且有效地抗结垢；同时，由于Ⅰ效二次蒸汽存在富余，采用热力压缩式热泵，利用生蒸汽抽取一部分Ⅰ效二次蒸汽作为热源；两效间增加冷冻结晶器，构成“高温结晶Na2SO4+冷冻结晶Na2SO4·10H2O+较高温结晶NaCl”的分盐工艺，最终剩余料液进入三合一一体机直接蒸干得到少量混盐；同时利用各效的冷凝水对原料液进行预热，利用Ⅱ效二次蒸汽、Ⅰ效富余二次蒸汽对原料进行预热，在冷冻结晶前后，利用冷、热物料互相预热、预冷。

2 工艺计算

原始数据：（1）年处理量40万吨；（2）原料液中氯化钠含量2%-3%、硫酸钠含量6%-8%（质量浓度）；（3）进料温度30℃；（4）生蒸汽压力：大于1.0MPaG；（5）冷却水温度28-42℃；（6）年工作时间8000小时。

2.1 蒸发过程

初步估计MVR蒸发温度t0'=90℃，Ⅰ效蒸发温度t1'=100℃，Ⅱ效蒸发温度t2'=75℃，通过查阅文献确定冷冻结晶温度为tf=-5℃，通过查阅“Na2SO4–NaCl–H2O”相平衡数据，绘制相图，并根据相图确定蒸发过程，如图1所示。

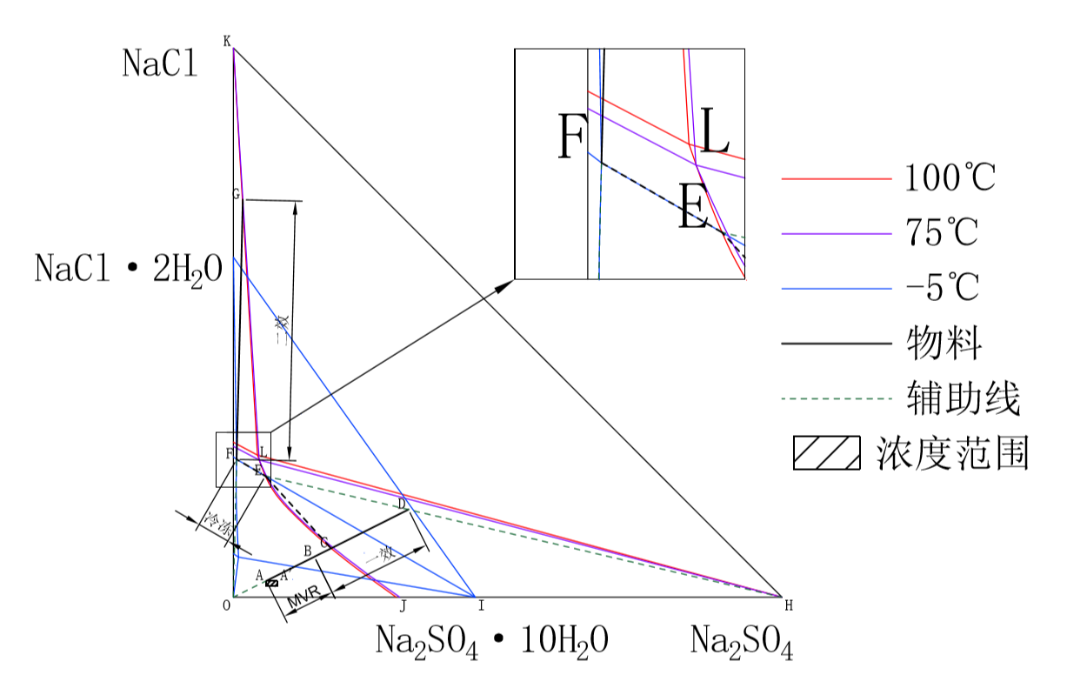


图1 三元相图及蒸发过程示意图

对于浓度波动问题，以其最小蒸发量设计，保证任何情况下MVR蒸发器内不出现结晶，Ⅰ效蒸发器内只结晶硫酸钠，冷冻结晶只析出十水合硫酸钠，Ⅱ效蒸发器只析出氯化钠。

为保证冷冻结晶时只析出S10，要保证Ⅰ效蒸发终点D对应的液相浓度点E落在S10固相结晶区内，即不得越过两固相共析线FI，因此要确定MVR蒸发量W0与Ⅰ效蒸发量W1之和W0+W1的最大值。最终确定MVR进料浓度A点为：氯化钠浓度x0A=3%，硫酸钠浓度x0B=6%。

为保证MVR蒸发器不出现结晶，要保证MVR蒸发浓度终点在液相区内，初步估计的MVR蒸发温度t0'=90℃，其Na2SO4溶解度与100℃时接近且高于100℃溶解度，以此使用100℃相平衡曲线即红线确定蒸发终点从而计算最大MVR蒸发量W0。最终确定点B为蒸发终点。

为保证Ⅱ效蒸发器只结晶NaCl，要保证Ⅱ效蒸发浓度终点落在氯化钠单相结晶区，运用图1直接对比全进料浓度范围对应的冷冻结晶终点浓度范围的蒸发量，线段FG为最小量，即Ⅱ效蒸发阶段的最大蒸发量。

2.2 物料衡算

通过相图结合相关公式进行物料衡算，其结果见表1。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **表1 物料衡算计算结果一览表** | | | | |
| 项目 | MVR | Ⅰ效 | 冷冻结晶 | Ⅱ效 |
| 进料浓度xA（%） | 3 | 7.38 | 22.08 | 25.1 |
| 进料浓度xB（%） | 6 | 14.77 | 5.83 | 0.6 |
| 进料流量（kg/h） | 50000.00 | 20314.19 | 6793.48 | 5976.096 |
| 出料液相浓度xA'（%） | 7.38 | 22.08 | 25.1 | 25.0 |
| 出料液相浓度xB'（%） | 14.77 | 5.83 | 0.6 | 4.7 |
| 出料液相流量（kg/h） | 20314.19 | 6793.48 | 5976.096 | 762.91 |
| 出料总浓度xA''（%） | ── | 15.96 | ── | 72.37 |
| 出料总浓度xB''（%） | ── | 31.93 | ── | 1.73 |
| 出料总流量（kg/h） | ── | 9396.73 | ── | 2072.634 |
| 结晶量S（kg/h） | ── | 2603.25 | 817.38 | 1309.73 |
| 蒸发量Wi（kg/h） | 29685.81 | 10917.46 | ── | 3903.46 |

2.3 MVR热量衡算

硫酸钠仅浓缩不结晶，蒸发温度在90℃左右较为合适，通过设定MVR蒸发压力，推导计算溶液沸点升高等参数，从而得出实际蒸发温度，与最佳蒸发温度90℃比对后，相差较大则调整蒸发压力，重新计算实际蒸发温度，直至符合要求。经过取值、比对、调整，设定Ⅰ效蒸发压力*p*1'=55kPa，计算沸点为90.91℃，较为接近，符合要求。设定压缩机温升为15℃，计算压缩后的蒸汽温度为98.74℃，最终计算得MVR加热蒸汽消耗量为30810.54kg/h，蒸汽量差为1124.73kg/h，换热面积为1545.55m2。查阅相关文献计算压缩机功率为963.1kW，压缩机出口过热蒸汽消除过热度所需的补充水量为1405.57kg/h，所需蒸汽量与实际蒸汽量相差较小，满足要求。

2.4 两效强制循环热量衡算

由于考虑结晶分盐问题，其蒸发量要符合根据相图确定的蒸发过程，同时考虑Ⅰ效蒸发器内硫酸钠最佳蒸发温度，因此，蒸发量、有效温度差分配，要从多方面考虑。首先初步估计各效蒸发温度即为相图中的t1'=100℃，t2'=75℃，选定Ⅰ效加热蒸汽压力*p*1=200kPa，末效冷凝器压力*p*k=20kPa。查得Ⅰ效加热蒸汽温度T1=120.24℃，冷凝器压力对应饱和温度Tk=60.065℃，取Ⅱ效蒸发器到冷凝器管道阻力造成的温度差损失，则操作压力下Ⅱ效二次蒸汽温度。

首先以等压差原则确定Ⅰ效蒸发压力，相应的推导其他参数，从而计算沸点升高，初步估算出总有效传热温差。计算得总有效传热温差为32.05℃；因各效蒸发量主要根据分盐结晶设计，其换热面积应根据蒸发量来确定。等生产强度原则的各效换热面积与蒸发量成比例，根据物料浓度、结垢情况等特性，取Ⅰ效蒸发器总传热系数K1=1200 W/(m2·℃），Ⅱ效蒸发器总传热系数K2=1100 W/(m2·℃），估算各效传热温差，因Ⅱ效蒸发温度、压力无变化，其沸点升高也不发生变化，根据这些已知固定参数，以Ⅱ效有效传热温差估值反推其他参数，重新计算Ⅰ效蒸发压力、温度、沸点升高、沸点等数值，通过不断调整参数，使最终估值与反推计算值相对误差满足要求。计算得Ⅰ效沸点，Ⅱ效沸点，与蒸发过程确定时的，Ⅱ效沸点较为接近，且根据相图，小范围改变Ⅰ效蒸发温度对硫酸钠溶解度不大，因此方案较为合理。

最终计算得Ⅰ效加热蒸汽消耗量为11458.32kg/h，Ⅰ效加热蒸汽消耗量为4137.53kg/h，剩余Ⅰ效二次蒸汽量为6779.93kg/h；Ⅰ效换热面积为365.63m2，Ⅱ效换热面积为136.14m2。

本工艺只需部分Ⅰ效二次蒸汽即可满足Ⅱ效加热室要求，而Ⅰ效二次蒸汽与Ⅰ效加热蒸汽温差较大，不适宜采用离心式压缩机，因此采用热力压缩式热泵，经后续计算，理论富余的6779.93kg/h，Ⅰ效二次蒸汽在合理设计的情况下不能完全被热泵所利用，剩余蒸汽通过板式换热器冷凝，冷凝后的不凝性气体体积较小，接入真空系统。通过相关计算方法，计算确定生蒸汽压力2.5MPa，生蒸气消耗量6397.98 kg/h，Ⅰ效二次蒸汽抽取量5060.34kg/h。

2.5 预热器工艺计算

预热器Ⅰ作为MVR蒸发器的冷凝器，采用板式换热器，经计算得换热面积为1.15；预热器Ⅱ利用末效二次蒸汽中热量加热原料同时冷凝部分蒸汽，采用板式冷凝器，经计算得换热面积为37.42；预热器Ⅲ利用热泵抽取后仍富余的Ⅰ效二次蒸汽加热物料，采用板式冷凝器，经计算得换热面积为9.43；MVR冷凝水预热器利用MVR加热室冷凝水和来自Ⅰ效冷凝水预热器的Ⅰ效加热室冷凝水预热物料至沸点，采用板式换热器，经计算得换热面积为58.9；Ⅰ效冷凝水预热器利用Ⅰ效加热室冷凝水预热物料至沸点，采用板式换热器，经计算得换热面积为9.0；预冷/预热换热器利用Ⅰ效分离室出料预热Ⅱ效进料物料至沸点，同时降低进入冷冻结晶器的物料温度，采用板式换热器，经计算得换热面积为2.85；Ⅱ效冷凝水预热器利用Ⅱ效加热室冷凝水初步预热Ⅱ效进料物料至50℃左右，采用板式换热器，经计算得换热面积为2.75；冷冻结晶器外部设置冷冻换热器，利用冷冻盐水保证-5摄氏度结晶温度，但由于初步预冷后的物料温度仍较高，容易影响结晶过程甚至堵管，在进入冷冻换热器前加设一级或多级预冷器，将物料初步预冷至30摄氏度左右。

3 设备设计

3.1 MVR蒸发器

加热室：采用MVR降膜蒸发器，计算实际换热面积应为1700，根据废水特性，考虑氯离子腐蚀设备，采用钛材无缝钢管，根据GB/T 3625-2007，选用：管 TA2 S M 38×1.5×12000，计算取整为1187根换热管，采用正三角形排列确定中心距为48mm，计算后取筒体内径1900mm，采用S30408板材。根据相关规定及标准，计算或选取折流板、拉杆、布液器等尺寸参数。上下管箱采用S22053+Q245R复合钢板，其长度考虑布液器的安装、气液分离空间等问题。管板一侧接触废水料液，一侧接触饱和蒸汽，采用钛-钢复合板，覆材选用TA2，基材选用S30408。管板与换热管连接方式采用强度胀接加密封焊，采用换热管不外伸的方式连接。蒸汽进口采用外导流筒结构，其内筒为变截面结构，设置上、下不凝气出口接管，设置冷凝液出口接管，设置U型管，设置气压平衡管。

分离室：分离室材料主要采用S22053+Q245R复合钢板，采用近似比例法，计算其内径为4200mm，分离室高度应按高径比1-2计算，并考虑液层以上高度满足气液分离要求，一般大直径分离室高度应在直径基础上加2m左右，最终确定为6.2m。气液分离器采用上下两级结构。底盖采用锥形封头。接管内径根据流量、流速计算，并圆整至标准尺寸，各接管外伸、内伸考虑其实际用途以及保温材料厚度等问题，对外伸细长管设置加强结构。

辅助设备：冷凝器即预热器Ⅰ；真空泵根据相关公式计算得实际吸气量应为39.3。

3.2 Ⅰ效、Ⅱ效蒸发器

Ⅰ效加热室：采用强制循环蒸发器，计算实际换热面积应为402，选用：管 TA2 S M 38×1.5×6000，计算、取整、考虑布管对称为563根换热管。其他结构设计不再依次详细说明。最终确定，Ⅰ效加热室筒体直径1400mm，Ⅰ效分离室筒体直径2200mm，高4200mm；Ⅱ效加热室筒体直径900mm，Ⅰ效分离室筒体直径1800mm，高3000mm。

混合冷凝器：采用逆流高位冷凝器，并参考相关文献对其进行详细设计。

3.3 冷凝水收集罐

采用“液柱自压式疏水装置”，该装置冷凝水罐安装高度低于蒸发器加热室壳程部分，加热室壳程下部与冷凝水罐筒体间由U型管相连，并且冷凝水罐上封头与加热室壳程间设有气压平衡管，因此冷凝水罐与加热室壳程压力相同，当U型管中水位高于冷凝水罐中时，冷凝水靠静压能克服管道阻力流入冷凝水罐，从而达到阻汽排水的目的。

三个冷凝水罐分别用于收集各蒸发器加热室内冷凝水，材料采用S30408板材，其工作压力温度与蒸发器加热室壳程相同。取停留时间5min，高径比1.5，充装系数取0.5，计算各水罐尺寸，并详细设计。

结构设计完成后，对MVR加热室、MVR分离室、Ⅰ效加热室、Ⅰ效分离室、Ⅱ效加热室、Ⅱ效分离室、混合冷凝器、各冷凝水罐进行强度设计（其中复合板材复层不计入强度计算），最终通过SW6校核所有强度设计结果，无误，并进行一定的优化设计。其设计条件见表2。

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **表2 非标设备条件表** | | | | | | | |
|  | | 工作压力（MPa） | | 工作温度（℃） | 介质 | 介质特性 | 材质（主要） |
| 绝压 | 表压 |
| MVR  加热室 | 管程 | 0.055 | -0.045 | 90.91 | 废水料液（主要溶质为氯化钠、硫酸钠） | 腐蚀性 | S22053+Q245R复合板材 |
| 壳程 | 0.097 | -0.003 | 98.74 | 饱和蒸汽、水 | 轻微腐蚀性 | S30408板材 |
| MVR分离室 | | 0.055 | -0.045 | 90.91 | 饱和蒸汽和废水料液（主要溶质同上） | 腐蚀性 | S22053+Q245R复合板材 |
| Ⅰ效  加热室 | 管程 | 0.091 | -0.009 | 104.27 | 废水料液（含硫酸钠固体、主要溶质同上） | 腐蚀性 | S22053+Q245R复合板材 |
| 壳程 | 0.200 | 0.100 | 120.24 | 饱和蒸汽、水 | 轻微腐蚀性 | S30408板材 |
| Ⅰ效分离室 | | 0.091 | -0.009 | 104.27 | 饱和蒸汽和废水料液（主要溶质同上） | 腐蚀性 | S22053+Q245R复合板材 |
| Ⅱ效加热室 | 管程 | 0.021 | -0.079 | 78.58 | 废水料液（含氯化钠固体、主要溶质同上） | 腐蚀性 | S22053+Q245R复合板材 |
| 壳程 | 0.088 | -0.012 | 95.98 | 饱和蒸汽、水 | 轻微腐蚀性 | S30408板材 |
| Ⅱ效分离室 | | 0.021 | -0.079 | 78.58 | 废水料液（含氯化钠固体、主要溶质同上） | 腐蚀性 | S22053+Q245R复合板材 |
| MVR冷凝水收集罐 | | 0.097 | -0.003 | 98.74 | 冷凝水 | 轻微腐蚀性 | S30408板材 |
| Ⅰ效冷凝水收集罐 | | 0.200 | 0.100 | 120.24 | 冷凝水 | 轻微腐蚀性 | S30408板材 |
| Ⅱ效冷凝水收集罐 | | 0.088 | -0.012 | 95.98 | 冷凝水 | 轻微腐蚀性 | S30408板材 |
| 混合冷凝器 | | 0.020 | -0.080 | 60.07 | 饱和蒸汽和冷却水 | 轻微腐蚀性 | S30408管材 |

参考文献

1 裴旭东,陈卫红,李朝恒.煤化工废水中硫酸钠-氯化钠-硝酸钠分离工艺研究[J].工业水处理,2020,40(01):63-66

2 牛自得,程芳琴.水盐体系相图及其应用[M].天津:天津大学出版社,2002

3 严家騄,余晓福,王永青.水和水蒸气热力性质图表[M].北京:高等教育出版社,2004

4 姚玉英.化工原理（上）[M].天津:天津大学出版社.1999

5 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册（无机卷）[M].北京:化学工业出版社,2002

6 陈英南,刘玉兰.常用化工单元设备的设计[M].上海:华东理工大学出版社,2005

7 严家騄.工程热力学（第四版）[M].北京:高等教育出版社,2006

8 谭志明.多效蒸发器有效传热温差的计算及其分配原则[J].井矿盐技术,1989(05):9-14

9 刘殿宇.降膜式蒸发器设计及应用[M].北京:化学工业出版社,2015