هشتمین سمینار ملی شیمی و محیط زیست
۱۵و۱۶شهریور۱۳۹۶- دانشگاه خوارزمی

ارزیابی عملکرد واحد حذف آمونیاک از جریان پساب پتروشیمی خراسان و راهکارهای بهبود عملکرد آن

پریا ترکمان*[۱]، علیرضا رابوکی[۲]، مهدی پورافشاری چنار[۳]، تکتم قاسمی [۳].

۱.شرکت مهندسی مشاور طوس‌آب، مشهد.

۲. شرکت پتروشیمی خراسان، بجنورد.

۳. دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

*pariya.torkaman@gmail.com

چکیده

آمونیاک به‌صورت غیریونی (NH_3) و یونی (NH_4^+) در آب در حال تعادل می‌باشد، حذف آمونیاک از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی به‌دلیل وجود استانداردهای زیست‌محیطی در این خصوص ضروری است. با توجه به میزان قابل توجه آمونیاک در پساب پتروشیمی خراسان، جهت ارزیابی عملکرد آن، سیستم عاری‌سازی (Steam Stripper) موجود و فرآیند آن توسط نرم افزار *AspenHysys2006* شبیه سازی گردید. به منظور افزایش راندمان سیستم عاری سازی موجود، مینیمم کردن مصرف انرژی واحد و انطباق هرچه بیشتر آن با فرآیند پیشنهادی، بهینه‌سازی‌هایی از قبیل افزایش فشار برج و کاهش دبی بخار مصرفی بررسی شده است. با توجه به نتایج شبیه‌سازی و بهینه‌سازی‌های انجام شده، به منظور افزایش راندمان جداسازی آمونیاک موجود در جریان بخار خروجی از سیستم عاری‌سازی قبل از ورود آن به چرخه محیط زیست، واکنش آمونیاک با اسید سولفوریک، جهت تولید سولفات آمونیوم پیشنهاد شده است.

کلید واژه‌ها: آمونیاک، پساب صنعتی، سیستم عاری‌سازی، سولفات آمونیوم، بهینه‌سازی، *AspenHysys*

Evaluation of Ammonia Removal from Khorasan Petrochemical Plant Waste Stream and Proposing Solutions for Performance Improvement

Paria Torkaman[1*], Alireza Rabooki[2],Mahdi Pourafshari Chenar[3], Toktam Ghasemi[3].

1. TOOSSAB Consulting Engineering Company, Iran

2. Khorasan Petrochemical Complex, Iran,

3. Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

Abstract

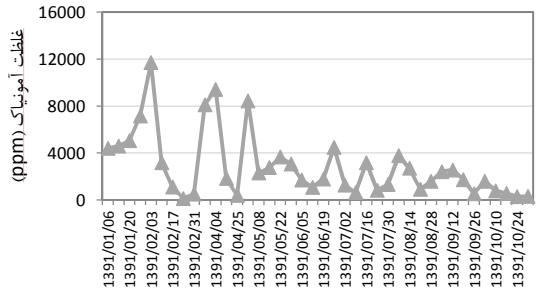
Ammonium ions exist in equilibrium with ammonia in water. Due to the strict environmental standard, Ammonia removal from industrial wastewater is necessary. According to the significant amount of ammonia in KHPP wastewater for evaluation of current process, exist steam stripper simulated by Aspen Hysys 2006 software. Based on the simulation result and in order to increasing the ammonia removal performance from outlet stream of steam stripper, Ammonia reaction with sulfuric acid to produce ammonium sulfate is suggested. To increase performance of current stripper and integrating it with proposed process, some optimization such as increasing tower pressure and decreasing steam flow are investigate. These optimization also minimized energy consumption and increase the cost of production for ammonium sulfate.

Keywords: Ammonia, Stripper, Ammonium Sulfate, Optimization, AspenHysys

۱- مقدمه

آمونیاک یک آلاینده رایج و نامطلوب در فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد. آمونیاک در آب به صورت غیر یونی (NH_3) و یونی (NH_4^+) در حال تعادل است. فاضلاب خروجی از صنایعی همچون تبدیل کک و زغال سنگ به گاز، تولید کود و پتروشیمی محتوی آمونیاک درمحدوده ۱۰۰mg/L- ۵ می‌باشد[۱]. غلظت آمونیاک در فاضلاب شهری می‌تواند بین ۲۰۰-۱۰۰ mg/L در نوسان باشد. تجمع آمونیاک درآب سبب ایجاد پدیده اوتریفیکاسیون[1] در سطح آب شده و کاهش اکسیژن به علت نیتروفیکاسیون را در پی دارد[۲]. بعلاوه آمونیاک غیر یونی برای آبزیان بویژه ماهی‌ها سمی می باشد. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)[2] بیشترین غلظت آمونیاک غیر یونی را که برای ماهی در یک دوره طولانی قابل تحمل باشد ۰/۱۶ mg/L پیشنهاد کرده است[۳]. مطابق استاندارد خروجی فاضلاب گزارش شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران ، میزان مجاز آمونیاک به‌صورت آمونیوم (NH_4^+) ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد[۴].

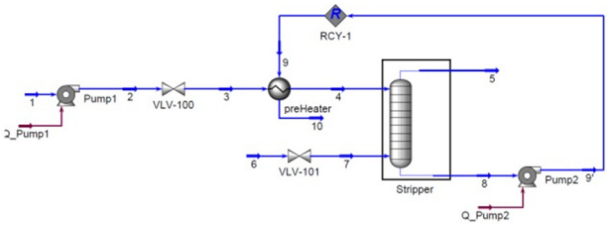
واحد آمونیاک پتروشیمی بجنورد با ظرفیت تولید ۱۰۰۰ تن آمونیاک در روز با طراحی و لیسانس *Kellog* با استفاده از گاز طبیعی احداث گردیده است. هر یک از واحدهای تولید آمونیاک، اوره و ملامین در حین فعالیت و شستشوی برج‌ها، پساب تولید می‌کنند. پساب تولیدی از هر واحد توسط لوله‌های انتقال به حوضچه ژئوممبران انتقال می‌یابد. پساب موجود در حوضچه ژئوممبران به برج عاری‌ساز برای جداسازی آمونیاک از آن انتقال می‌یابد. بر اساس اطلاعات دریافتی از شرکت پتروشیمی خراسان، آنالیز غلظت آمونیاک پساب موجود در حوضچه ژئوممبران در طول ۱۰ ماه در نمودار شماره ۱ ارائه شده است.



نمودار ۱- آنالیز غلظت پساب ژئوممبران در طول ۱۰ ماه

۲- بخش تئوری : شبیه سازی سیستم موجود

در حال حاضر پساب ورودی به فرآیند عاری سازی پس از عبور از پمپ و افزایش فشار لازم، وارد پیش‌گرمکن شده و با افزایش دمای حاصل شده از قسمت بالایی، وارد برج عاری‌ساز (*Steam Stripper*) می‌شود. از پایین برج نیز بخار با فشار پایین وارد برج می‌شود و بعد از تماس بین پساب و بخار و انتقال آمونیاک از پساب به فاز بخار آب، پساب تصفیه‌شده از قسمت پایینی برج خارج و وارد حوضچه متعادل‌سازی می‌گردد. در ابتدا سیستم *Steam Stripper* موجود در شرکت پتروشیمی خراسان (با استفاده از داده های ارسالی از سوی شرکت پتروشیمی خراسان) توسط نرم افزار *AspenHysys2006* شبیه سازی گردید. شمای سیستم فعلی شبیه سازی شده در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- شمایی از شبیه سازی واحد *Steam Stripper* موجود

به منظور تأیید صحت شبیه سازی صورت گرفته؛ پارامترهای به دست آمده از حل نرم افزار، با داده‌های اندازه‌گیری شده واحد مقایسه شده‌اند و میزان خطا محاسبه گردیده است. نتایج حاصله در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

[1] *Eutrophication*
[2] *United States Environmental Protection Agency*

جدول ۱- نتایج حاصل از شبیه سازی و محاسبه خطا

تابستان				
شماره جریان		دما (C°)	دبی مولی آمونیاک (kmol/h)	دبی مولی آب (kmol/h)
۴	داده واحد	82	-	-
	مقدار محاسبه شده	۸۴/۰۲	-	-
	درصد خطا	-	-	-
۵	داده واحد	۹۶/۸۵	۲/۳۶۴۸	۱۷/۱۴۵۴
	مقدار محاسبه شده	۹۶/۸۷	۲/۳۶۶۰	۱۲۷/۲۶۶۴
	درصد خطا	-	-	-
۸	داده واحد	۱۰۲/۶۲	۰/۰۰۱۲۰۶	۱۱۴/۰۳
	مقدار محاسبه شده	۱۰۲/۶۲	۰	۱۱۳۰/۱۷۵۴
	درصد خطا	-	-	-
زمستان				
شماره جریان		دما (C°)	دبی مولی آمونیاک (kgmol/h)	دبی مولی آب (kgmol/h)
۴	داده واحد	۶۹/۶	-	-
	مقدار محاسبه شده	۷۴/۲۳	-	-
	درصد خطا	-	-	-
۵	داده واحد	۹۶/۷۵	۲/۳۶۴۸	۹۸/۲۲۴
	مقدار محاسبه شده	۹۶/۷۸	۲/۳۴۲۴	۱۰۶/۹۷۸۰
	درصد خطا	-	-	-
۸	داده واحد	۱۰۲/۷۱۴	۰/۰۰۱۲۳۳	۱۰۶/۹۷۸۰
	مقدار محاسبه شده	۱۰۲/۶	۰	۱۱۵۰/۴۹۹۸
	درصد خطا	-	-	-

همانگونه که مشاهده می‌شود، نتایج حاصله نزدیکی مناسبی با داده‌های واقعی دارند، به جز در مورد دبی آمونیاک جریان مایع پایین برج دفع (جریان ۵). علت آن است که ضریب بر هم کنش میان آب و آمونیاک در معادله ترمودینامیکی، به صورت پیش‌فرض، صفر در نظر گرفته شده است. در صورتی که آب و آمونیاک پیوند هیدروژنی برقرار می کنند. برای دستیابی به این پارامترها، در محدوده دمایی و فشاری واحد، نیاز به داده‌های تجربی است. در صورت طراحی تفصیلی پیش‌گرم‌کن، که نیازمند اطلاعات تکمیلی است، احتمالا درصد خطای محاسبات حاصل از نرم افزار کاهش پیدا خواهد کرد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اهداف مورد نظر

ازجمله روش‌هایی که امروزه برای حذف آمونیاک از پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌توان به فرایندهای بیولوژیکی (نیتریفیکاسیون-دنیتریفیکاسیون)، عاری‌سازی (مانند سیستم حذف آمونیاک موجود در پتروشیمی خراسان)، اکسیداسیون (کلرزنی تا نقطه شکست)، تبادل یونی و فرایند غشایی اشاره نمود [۵]. با توجه به میزان نسبتا بالای آمونیاک در جریان خروجی (حدود ۲٪ وزنی) به منظور جداسازی آمونیاک موجود در جریان بخار خروجی از برج عاری‌ساز (جریان ۵) قبل از ورود آن به چرخه محیط زیست، واکنش آمونیاک با اسید سولفوریک و تولید سولفات آمونیوم پیشنهاد شده است.

لیکن جهت انجام بهینه‌سازی می‌بایست تغییراتی در سیستم موجود اعمال نمود. هدف از اعمال تغییرات و بهینه سازی سیستم موجود شامل موارد زیر می باشد:

- مینیمم کردن مصرف انرژی واحد
- حذف آلاینده آمونیاک از جریان خروجی واحد و تولید سولفات آمونیوم با حداقل هزینه

به منظور نیل به اهداف بالا، تغییرات به صورت زیر، پیشنهاد گردید:

۱. انجام بهینه سازی بر روی سیستم موجود
   ۱.۱. افزایش فشار برج دفع
   ۱.۲. کاهش دبی بخار مصرفی برج دفع
۲. تولید سولفات آمونیوم از جریان بخار خروجی از برج دفع (جریان (۵))

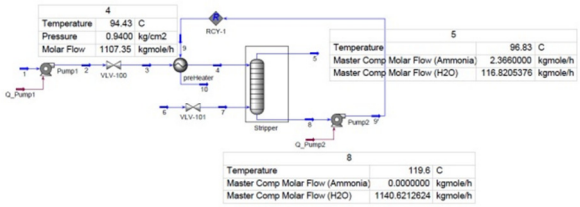
در فرآیند زدایش آمونیاک شرط محیط زیستی حاکم بر فرآیند، حضور آمونیاک کمتر از ۲/۵ *ppm* در جریان ۸ خروجی از *Steam Stripper* می باشد. همچنین جریان ۵ خروجی از برج مذکور در فرآیند بعدی تولید سولفات آمونیوم، به عنوان جریان خوراک مصرف می‌گردد. بنابراین مطلوب است که تا حد ممکن غلظت آمونیاک در آن بالا باشد تا به نرخ انجام واکنش بالاتر و به دنبال آن هزینه‌های جداسازی کمتری دست یافت.

۳-۲- انجام بهینه سازی بر روی سیستم موجود

جهت بررسی امکان بهینه‌سازی و ارتقای سیستم *Steam Stripper* موجود بر روی عوامل مختلف موثر در فرآیند مربوطه، بهینه‌سازی انجام شده ونتایج آن در ادامه ارائه شده‌است.

افزایش فشار برج دفع

در شرایط فعلی واحد، فشار بخار ورودی به برج حدود $۱/۱۳ kg/cm^2$ می‌باشد. در صورت افزایش فشار عملیاتی برج به $2\ kg/cm^2$ نتایج ارائه شده در شکل شماره ۲ به‌دست خواهد آمد.



شکل ۲- نتایج حاصل از افزایش فشار عملیاتی برج (در شرایط تابستان)

لازم به‌ذکراست که، افزایش فشار عملیاتی برج باعث کاهش حدود ۸ ٪ حضور بخار آب در محصول بالا خواهد شد که این امر غلظت آمونیاک را در جریان (۵) بالا می برد. این امر موجب کاهش هزینه‌ها در مرحله تولید سولفات آمونیوم خواهد شد. البته افزایش فشار، دمای پایین برج را حدود ۱۷ ٪ افزایش می دهد.

کاهش دبی بخار مصرفی برج دفع

در شرایط شبیه سازی شده فعلی، میزان غلظت آمونیاک در جریان (۸) از میزان مجاز کمتر می باشد. کاهش دبی بخار مصرفی، غلظت آمونیاک در جریان (۵) را افزایش می دهد. بنابراین مطلوب است که از حداقل بخار مورد نیاز استفاده گردد. همچنین با این کار، هزینه‌های عملیاتی واحد کاهش می یابد. در شرایط فعلی به علت حضور آلاینده‌های دیگر، به غیر از آمونیاک، دبی بخار بسیار محافظه کارانه در نظر گرفته شده است. با انجام پیش تصفیه و جداسازی این آلاینده‌ها، نیاز به دبی بخار کمتری در شرایط برابر است (دبی بخار حدود *70 kgmol/h*، حدود ۵۰٪ دبی فعلی). این امر با بالابردن غلظت آمونیاک در جریان (۵) و کاهش هزینه‌های عملیاتی فعلی، تولید سولفات آمونیوم را در مرحله بعد آسان تر و کم هزینه تر خواهد کرد.

تولید سولفات آمونیوم از جریان بخار خروجی از برج دفع (جریان (۵))

در شرایط فعلی واحد، مقدار درصد وزنی آمونیاک موجود در جریان (۵) خروجی از بالای برج دفع حدود ۲٪ می باشد که این میزان با تصحیحات پیشنهادی بر شرایط عملکردی برج (افزایش فشار پایین برج و کاهش دبی بخار) نهایتا به حدود ۶٪ خواهد رسید. روش‌های مختلفی برای بازیابی آمونیاک از جریان بخار خروجی از برج دفع می‌توان پیشنهاد داد از جمله : مایع‌سازی جریان بخار و سپس حذف آمونیاک موجود در آن توسط تماس‌دهنده غشایی، جذب همراه با واکنش. انتخاب روش مناسب به‌منظور بازیابی آمونیاک از برج دفع، نیازمند بررسی بیشتر چه از لحاظ فنی و عملکردی و چه از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی می‌باشد [۶و۷].

نتیجه گیری

تغییرات پیشنهاد شده به منظور تصحیح شرایط فیزیکی واحد موجود، در صورت اجرا، هزینه‌های عملیاتی را کاهش می دهد. تولید نمک سولفات آمونیوم به عنوان یک محصول، با توجه به هزینه دستگاه‌ها و هزینه‌های عملیاتی، از لحاظ اقتصادی چندان توجیه پذیر نیست. اما میزان آلایندگی جریان خروجی به محیط زیست را بیش از ۳۰ برابر کاهش می دهد.

مرجع‌ها

[1] Metcalf & Eddy, Inc , Wastewater Engineering Treatment &Resource Recovery,2014(5th Edition)

[۲] S R. Qasim, Waste water treatment plants, planning, Design & operation, 1999, (2th Edition)

[3] Aquatic life ambient water quality criteria for ammonia – freshwater, United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Water, 2013

[4] معاونت برنامه‌ریزی و نظارت راهبردی ریاست جمهوری، ضوابط زیست محیطی استفاده مجدد از آب‌های برگشتی و پساب‌ها، نشریه شماره ۵۳۵، ۱۳۸۹

[5] B. Halling-Sørensen and S. Jorgensen, The removal of nitrogen compounds from wastewater, Elsevier, 1993.

[6] E. Drioli, A. Criscuoli and E. Curcio, Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, Vol. 11, Elsevier, 2011.

[7] Successful Ammonia Removal from Wastewater Using Liqui-Cel® Membrane Contactors at a European Manufacturing Facility, Membrana – Charlotte A Division of Celgard, LLC, 2007