

## 环保与安全

# 甘氨酸生产废液的治理回收技术

张及瑞 杨春光 张立强 赵景利

(河北工业大学过程装备与控制工程系,天津 300130)

**摘要:**针对国内甘氨酸生产厂家排放的工业废水中含有多种污染物(一定量的氯化铵、少量的乌洛托品及微量的甘氨酸)的特点,提出采用多效真空降膜蒸发系统兼热泵技术回收废液中的氯化铵,回收氯化铵后排放的冷凝水进入冷凝水净化系统进行处理的综合治理方案。此工艺克服了采用常规蒸发技术从低浓度氯化铵废液中提取氯化铵带来的能耗大、对设备腐蚀性强的缺点,本项治理技术不仅解决了工业废水对环境的污染,而且具有较高的经济效益。

**关键词:**甘氨酸;废水治理;蒸发;氯化铵

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)05-0055-03

## Recovery technology for wastewater treatment for glycine factories

ZHANG Ji-rui, YANG Chun-guang, ZHANG Li-qiang, ZHAO Jing-li

(Department of Process Equipment and Control Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** A lot of pollutants such as certain amount of ammonium chloride, a small quantity of urotropion and a tiny volume of glycine are contained in the wastewater from glycine factories in China. A comprehensive scheme for the wastewater treatment was made. Both jet pump and three-effect vacuum evaporation were used in the technological route which can recycle ammonium chloride and the condensed water was treated by the condensed water cleaning equipment. The defects such as great consumption of energy source and prominent corruption of equipment that lied in the conventional evaporation technology, with which ammonium chloride was abstracted from low concentration of ammonium chloride solution were conquered by the new technological process. The new technology not only eliminates the pollutants in the wastewater from glycine factories but also get remarkable economic benefits.

**Key words:** glycine; wastewater treatment; evaporation; ammonium chloride

甘氨酸又名氨基乙酸,是医药、农药、有机合成和生物化学研究的重要原料,也是十分重要的有机合成中间体。甘氨酸也可以用作食品工业中的调味剂、糖精去苦剂、抗氧化剂;化肥工业中的二氧化碳脱除剂;纺织工业中的织物染色用表面活性剂等。目前国内甘氨酸的生产方法主要采用传统的氯乙酸氨解法<sup>[1-2]</sup>,其主要原料为氯乙酸、液氨、乌洛托品。此法生产甘氨酸排放废液中含有一定量的氯化铵、少量的乌洛托品及微量的甘氨酸。含有上述多种污染物的废水对环境造成严重污染。目前国内甘氨酸生产厂家纷纷对生产废水进行研究加以治理,以期率先完成废水的达标排放。笔者针对此类工业废水的治理,提出采用多效真空降膜蒸发系统兼热泵技术回收废液中的氯化铵,回收氯化铵后排放的冷凝水进入冷凝水净化系统进行处理的综合治理方案。

## 1 总体方案的设计

提取氯化铵总体上有化学法和物理法。运用化

学法在废水的后处理方面相当复杂,目前未见其应用的报道。物理法具体说来有膜法、离子交换法和蒸发法。膜法主要有电渗析、扩散渗析和反渗透等,采用膜法从含低浓度氯化铵的废水中回收氯化铵,其设备造价和能耗都比较高。传统的离子交换法实为间歇式操作,并且工艺流程不能随意调整,使得其工程化的动静设备和仪表大量增加,最主要的是运用离子交换法得到的氯化铵溶液浓度很低,由于溶液的提浓问题很难解决,这样此法的应用受到了很大的限制。笔者研究采用蒸发法对废水中的氯化铵进行回收。

### 1.1 蒸发氯化铵溶液的难点

由于是从废液中回收氯化铵,因此在具体操作上非常困难。从生产甘氨酸的废水中提取氯化铵又有其特殊性,具体说有三大难点:①能耗问题。由于废液中含氯化铵的浓度较低,要回收氯化铵就必须先去掉大量水分,因而能耗较大,成本过高。②腐蚀问题。氯化铵溶液对设备的腐蚀性极强,必

须采用先进的蒸发工艺,也必须选用高级的材料制作设备和管道,这又加重了回收氯化铵的成本,即使采用钛材设备,在温度、浓度较高的情况下,仍然存在较强的腐蚀性。③蒸发过程中存在氯化铵的升华问题,另外催化剂乌洛托品的分解导致冷凝水排放不达标造成二次污染。由于上述 3 个原因,使得以往回收氯化铵的成本居高不下,从经济的角度来说是没有盈利的。

### 1.2 蒸发流程的确定

对于能耗过高的问题,采用多效蒸发,以焓析法和热力学经济理论为依据,优化出合理的效数,认为较经济的合理效数为 2~4,本工艺采用三效。为进一步节约能源,在第一效增加了热泵蒸发。采用热泵技术使部分低品位能源(二次蒸汽)经热泵压缩后作为高品位能源(高温蒸汽)重复使用,节省一部分生蒸汽。本工艺还设置了乏汽预热器使得末效二次汽用于预热物料。采用三效或四效蒸发和热泵技术相结合的蒸发工艺,蒸汽被多次重复利用,降低了蒸发总成本,使蒸发系统的经济性明显提高。

为了减缓氯化铵溶液对设备的腐蚀性,采用低温蒸发工艺,这样可以采用真空蒸发降低各效溶液的沸点,使溶液在较低的温度下蒸发汽化,从而缓解氯化铵溶液对设备的腐蚀。另外,在很大程度上抑制了催化剂乌洛托品的分解以及氯化铵的升华。

### 1.3 蒸发器形式的选择

蒸发器的种类很多,常见的有循环型(非膜式):中央循环管式蒸发器、悬筐式蒸发器和外加热式蒸发器等;单程型(膜式):升膜蒸发器和降膜蒸发器。蒸发器选型一般应考虑如下原则:满足生产工艺要求;保证产品质量;生产能力较大;结构简单;操作维修方便;经济性。

多效蒸发系统中的总推动力<sup>[3]</sup>由式(1)确定:

$$\Delta T = (T - t) - \Delta f \quad (1)$$

式中: $\Delta T$ 为蒸发系统中总的推动力,℃; $T$ 为一效加热蒸汽的温度,℃; $t$ 为末效冷凝器的温度,℃; $\Delta f$ 为蒸发系统中汽相总阻力,℃。

$$\Delta f = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 \quad (2)$$

式中: $\Delta_1$ 为由溶液蒸气压降低引起的温差损失,℃; $\Delta_2$ 为由液柱静压头引起的温差损失,℃; $\Delta_3$ 为由管道阻力引起的温差损失,℃。

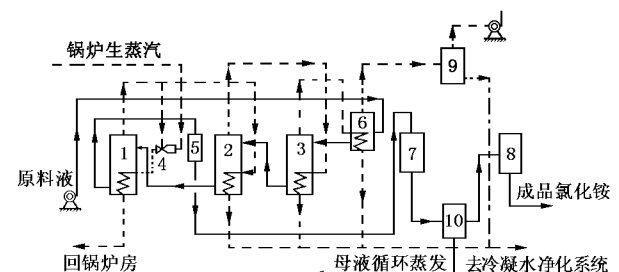
由式(1)和式(2)可知,采用真空蒸发工艺后  $T$  变小,使系统的总理论传热温差  $(T-t)$  变小,即总的推动力也变小,使得实现多效蒸发变难,但是由于降膜蒸发器没有静压引起的沸点升高,即  $\Delta_2 = 0$ ,使得

系统总阻力  $\Delta f$  变小;又由于采用真空蒸发,末效二次蒸汽的温度  $t$  可以很低,从而使得  $(T-t)$  加大,最后结果是总的推动力仍然较大,这样才能在较小的总有效传热温差下实现多效蒸发工艺。另外,只有降膜蒸发器在小的传热温差下可以运行,而且降膜蒸发器汽化表面很大,蒸汽中液膜夹带量很少,很大程度上避免了二次污染。所以本项技术中选用降膜蒸发器是合理的。

综上所述采用这种多效真空降膜蒸发兼热泵技术,可以有效地克服回收氯化铵的各项难点,将废水中的氯化铵分离出来。采用低温蒸发工艺,虽然抑制了氯化铵的升华,但在蒸发过程中仍有少量催化剂乌洛托品分解为氨和甲醛,随二次汽的冷凝进入冷凝水中,致使冷凝水的化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)超标。这样就要求在回收氯化铵后,必须有冷凝水的净化系统,去除冷凝水中的氨氮和甲醛,最终真正做到无污染排放。

## 2 蒸发工艺路线<sup>[4-5]</sup>

蒸发工艺流程图见图 1。本工艺采用逆流流程,为了减小能量消耗,原废水首先进入乏汽预热室 6 进行预热,这样既减轻了大气冷凝器 9 的负荷,又充分利用了余热。预热后的废液分别经三效、二效、一效降膜蒸发器进行加热蒸发,而后进入闪蒸罐 5 进一步浓缩,直至达到所需浓度,再将浓缩液打入结晶器 7 进行常温结晶,而后进行液固分离。为保证降膜蒸发器正常蒸发的最小降流密度,每一效蒸发器都有部分蒸发液进行自循环。由结晶槽出来的母液用母液泵打入乏汽预热室内预热,然后与原液一起进入三效加热室进行加热蒸发。



1—一效蒸发器;2—二效蒸发器;3—三效蒸发器;4—喷射泵;  
5—闪蒸罐;6—乏汽预热器;7—结晶器;8—氯化铵精制罐;  
9—大气冷凝器;10—分离机;11—真空泵

图 1 回收氯化铵蒸发工艺流程图

由锅炉来的生蒸汽和经一效汽液分离室分离出来的二次部分蒸汽经热泵压缩后共同进入一效加热

室的壳程,对一效蒸发器加热室进行加热。由一效汽液分离室分离出的另一部分二次汽进入二效加热室的壳程,作为热源对二效蒸发器加热室进行加热。由二效汽液分离室分离出的二次蒸汽进入三效加热室进行加热。由三效汽液分离室分离出来的二次蒸汽进入乏汽预热室进行部分冷凝。由乏汽预热室出来的未冷凝的尾汽进入大气冷凝器内直接将其中的水蒸汽冷凝下来,冷凝水进入储水池内,通过泵打入凉水塔内。不凝性气体用真空泵抽走,以保证蒸发系统真空蒸发。

一效蒸发器的冷凝水回锅炉房重复利用,二、三效降膜蒸发器壳程中的冷凝水和乏汽预热器出来的冷凝水以及大气冷凝器排放的冷凝水用泵打入废水净化系统。

### 3 经济效益分析

在经济效益方面,一般污水处理工程项目微亏损或持平都为好项目。而本项技术有一定的经济效益。年度总成本  $C_1$  可按下式匡算:

$$C_1 = \eta Z + AQB + M \quad (3)$$

式中:  $\eta$  为设备年折旧率,%;  $Z$  为设备总投资,元;  $A$  为消耗能源的单价,元/kJ;  $Q$  为年回收氯化铵产量,t/a;  $B$  为吨产品的能源消耗,kJ/t;  $M$  为管理成本,元/a。

年度总经济效益  $C$  按下式匡算:

$$C = C_2 - C_1 - C_3 \quad (4)$$

式中  $C_2$  为销售收入,元/a;  $C_3$  为纳税金额,元/a。

若以年产 1 万 t 甘氨酸为例计算,每年要向外排放 5 万 t 的废水,其中氯化铵的质量分数约 20%,

若全部回收每年可回收 1 万 t 氯化铵 ( $Q = 10\,000$  t/a),需蒸掉 4 万 t 水,采用三效蒸发流程,生蒸汽经济性的比值  $W(\text{水})/D(\text{汽})$  取  $2.5^{[3]}$ ,则需耗生蒸汽 1.6 万 t。低温蒸发采用 0.2 MPa 的生蒸汽作为一次能源,其  $\blacksquare$  值按 614 kJ/kg 计,价格按 0.1 元/kg 计,则:

消耗能源的单价  $A = 0.1/614 = 0.1629 \times 10^{-3}$  (元/kJ)

吨产品的能源消耗  $B = 1.6 \times 614 \times 10^3 = 982.4 \times 10^3$  (kJ/t)

设备总投资  $Z = 250$  万元;  $\eta = 20\%$ ; 年管理成本  $M = 30$  万元

按式(3)可计算出年度总成本  $C_1 = 240$  万元,农业级氯化铵售价 500 元/t,全部销售后的纳税金额以 100 万元计,按式(4)可计算出年度总效益  $C = 160$  万元。如果考虑到每年免缴排污费,则每年有几百万元的收入,经济效益可观。

另外,为了进一步提高经济效益,可使回收的氯化铵增值,即除了生产农业级优质化肥之外,还要生产部分工业级氯化铵产品;进一步生产复合肥和经济作物专用肥。

### 参考文献

- [1] 汪多仁.[J].化工之友,1998,(4):34-35.
- [2] 唐振球.[J].适用技术之窗,1995,(5):4-5.
- [3] 姚玉英.化工原理(上)[M].天津:天津科学技术出版社,1999.
- [4] 河北工业大学.一种从含氯化铵的废液中回收氯化铵的方法[P].CN 1084298C,2002-05-08.
- [5] 赵景利,王秀珍,王金印,等.[J].河北工业大学学报,1997,26(2):33-36. ■

## 2004(第七届)中国国际化工展将在上海召开

由中国石油和化学工业协会主办、中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办的 2004 (第七届)中国国际化工展览会将于 2004 年 12 月 7~9 日在上海光大会展中心举办。

“中国国际化工展览会”自 1992 年至今已连续成功地举办了 6 届,历经 14 年的发展历程,已成为石油和化学工业界最具权威性、最有影响力的品牌展览会。今年展会移至上海,主要考虑到上海作为国际经济大都市的有利条件,以及周边地区石油和化学工业发达、企业相对集中的优势。

本届展会特别突出专业特色,除设置综合馆

(包括海外参展企业)外,还专门设置了精细化工、化工原材料、农用化工、染料与颜料、化工科技、装备等 6 个专业馆,同时还设置了磷化工、氟化工、水处理化学品、塑料助剂、纳米技术生产应用、无机盐、干燥设备、泵阀、自动化装置、化学品包装储运、安全防护和清洁燃料等 12 个特色展区,展览规模比上届(16 000 m<sup>2</sup>)整体扩大 4 000 m<sup>2</sup>,展位数比上届增加 200 多个,届时将有来自国内外上千家企业参展。本届展会在专门设置科技展区的同时,还将举办“石油和化工发展论坛”和一系列技术交流、贸易洽谈、信息发布等活动。