



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114394607 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 26

(21) 申请号 202210105176.8

C07C 227/42 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.28

C07C 229/08 (2006.01)

(71) 申请人 山东天大泰泽环保科技有限公司
地址 255000 山东省淄博市高新区鲁泰大道51号高分子材料产业创新园B座2307室

(72) 发明人 周焕东 刘宁 马跃辉 贾丹丹
滕东晓 傅玉倩 鄂生平 苑诚
赵锦书 张坤

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212
代理人 耿霞

(51) Int. Cl.
C01D 5/16 (2006.01)
C07C 227/40 (2006.01)

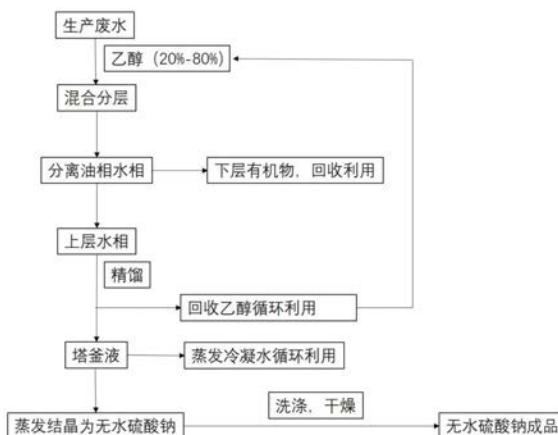
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺

(57) 摘要

本发明属于甘氨酸生产废水处理回收技术领域,具体涉及一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺。所述甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺:将甘氨酸生产废水经过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水;在除杂后的废水中加入无水乙醇进行混合,然后静置分层,将上层水相和下层有机相分离,得到水相以及有机相;将水相进行精馏,蒸出乙醇,得到含硫酸钠的塔釜液,进行蒸发浓缩,洗涤、干燥,得到最终产品硫酸钠。本发明将甘氨酸生产废水中的硫酸钠进行高效回收,整个回收处理工艺绿色环保,提高了产物甘氨酸的产率,同时硫酸钠的回收率高、纯度高,增加了生产效益。



1. 一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 除杂:将甘氨酸生产废水经过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水;

(2) 分层:在除杂后的废水中加入无水乙醇进行混合,然后静置分层,将上层水相和下层有机相分离,得到水相以及有机相;

(3) 精馏:将分离后的水相进行精馏,蒸出乙醇,得到含硫酸钠的塔釜液;

(4) 浓缩干燥:将含硫酸钠的塔釜液进行蒸发浓缩,洗涤、干燥,得到最终产品硫酸钠。

2. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:甘氨酸生产废水中含有甘氨酸10-20%,亚氨基二乙酸5-10%,硫酸根10-15%。

3. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(1)中,过滤采用500-1000目的自清洗过滤器。

4. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(2)中,无水乙醇与废水的混合体积比为(50-150):100。

5. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(2)中,混合时采用磁力搅拌器进行搅拌,搅拌速率300-500r/min,搅拌时间15-20min。

6. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(2)中,混合搅拌后静置30-60min进行分层,分层后通过油水分离器将上层水相和下层有机相分开。

7. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(3)中,精馏温度为75-85℃。

8. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(3)中,蒸馏得到的乙醇循环用于步骤(2)中。

9. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(4)中,蒸发浓缩温度为110-125℃,时间为20-30min。

10. 根据权利要求1所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,其特征在于:步骤(4)中,洗涤后干燥温度为70-90℃,干燥时间为360-480min。

甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺

技术领域

[0001] 本发明属于甘氨酸生产废水处理回收技术领域,具体涉及一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺。

背景技术

[0002] 甘氨酸,其化学式为 $C_2H_5NO_2$,常温常压下为白色固体,是氨基酸系列中结构最为简单,人体非必需的一种氨基酸。在机体发生严重应急时,甘氨酸作为外源性的补充,也被称为半必需氨基酸。食品方面的作用是作为生化试剂,另外还可以作为营养增补剂,也可以起到调味作用。在医学上面是治疗重症肌无力和进行性肌肉萎缩的药物,与阿司匹林合用可以减少对胃的刺激性,还可以治疗儿童高脯氨酸血症。在农业上面可以作为家禽、家畜等的食用饲料,增加氨基酸的添加剂和引诱剂。

[0003] 目前工业上用于生产甘氨酸的方法为:羟基乙腈与氨水反应生成胺基乙腈,再与液碱水解生成胺基乙酸钠,再用硫酸酸化生成胺基乙酸(甘氨酸)和硫酸钠,经过分离提纯得到产物甘氨酸。

[0004] 在此生产过程中产生的废水主要成分为:甘氨酸10-20%,亚氨基二乙酸5-10%,硫酸根10-15%。该废水中很有较高含量的甘氨酸和硫酸根,若直接排放到污水处理系统作为污水处理,会造成产物收益率低,经济效益低。因此,需要设计一种提升甘氨酸产率的同时产出无水硫酸钠的废水处理工艺,且处理工艺中所用溶剂实现再回收利用,提升了整个工艺流程的生产总价值。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,将甘氨酸生产废水中的硫酸钠进行高效回收,整个回收处理工艺绿色环保,提高了产物甘氨酸的产率,同时硫酸钠的回收率高、纯度高,增加了生产效益。

[0006] 本发明所述的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,包括以下步骤:

[0007] (1) 除杂:将甘氨酸生产废水经过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水;

[0008] (2) 分层:在除杂后的废水中加入无水乙醇进行混合,然后静置分层,将上层水相和下层有机相分离,得到水相以及有机相;

[0009] (3) 精馏:将分离后的水相进行精馏,蒸出乙醇,得到含硫酸钠的塔釜液;

[0010] (4) 浓缩干燥:将含硫酸钠的塔釜液进行蒸发浓缩,洗涤、干燥,得到最终产品硫酸钠。

[0011] 本发明步骤(1)中,过滤采用500-1000目的自清洗过滤器。

[0012] 甘氨酸生产废水中含有甘氨酸10-20%,亚氨基二乙酸5-10%,硫酸根10-15%。

[0013] 本发明步骤(2)中,无水乙醇与废水的混合体积比为(100-150):100。

[0014] 废水主要成分为:甘氨酸10-20%,亚氨基二乙酸5-10%,硫酸根10-15%。

[0015] 在除杂后的废水中加入无水乙醇进行混合,其中甘氨酸不溶于乙醇,水与无水乙醇可以任意比例互溶,加入无水乙醇后,废水中的硫酸根溶于水中与乙醇相混合,而有机相中的甘氨酸、亚氨基二乙酸均不溶于乙醇,因此使用乙醇可以将三者分离开,进而实现硫酸根的回收利用。

[0016] 混合时采用磁力搅拌器进行搅拌,搅拌速率300-500r/min,搅拌时间15-20min。

[0017] 混合搅拌后静置30-60min进行分层,分层后通过油水分离器将上层水相和下层有机相分开。分离后的水相组成成分主要为水、乙醇和硫酸钠,进行下一步提取硫酸钠;分离后的有机相组成成分主要为甘氨酸和亚氨基二乙酸,返回甘氨酸浓缩结晶系统回收甘氨酸,从而提高甘氨酸的产率。

[0018] 本发明步骤(3)中,精馏温度为75-85℃。蒸馏得到的乙醇循环用于步骤(2)中。

[0019] 本发明步骤(4)中,蒸发浓缩温度为110-125℃,时间为20-30min。

[0020] 洗涤时采用去离子水进行洗涤,洗涤后干燥温度为70-90℃,干燥时间为360-480min。

[0021] 本发明回收的硫酸钠产品纯度为95%以上,回收率达到95-99%。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0023] 本发明的甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,将甘氨酸生产废水中的硫酸钠进行高效回收,整个回收处理工艺绿色环保,提高了产物甘氨酸的产率,同时硫酸钠的回收率高、纯度高,回收的硫酸钠产品纯度为95%以上,回收率达到95-99%,增加了生产效益。

附图说明

[0024] 图1为本发明甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但不限定本发明。

[0026] 实施例1

[0027] 一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,包括以下步骤:

[0028] (1) 除杂:将甘氨酸生产废水经500目的自清洗过滤器过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水,经检测,其含有甘氨酸19.77%,亚氨基二乙酸7.66%,硫酸根10.00%;

[0029] (2) 分层:按无水乙醇与废水的混合体积比为100:100,在除杂后的废水中加入无水乙醇,采用磁力搅拌器进行搅拌混合,搅拌速率400r/min,搅拌时间15min,然后静置40min进行分层,分层后通过油水分离器将上层水相和下层有机相分开,分离后的水相组成成分主要为水、乙醇和硫酸钠,进行下一步提取硫酸钠;分离后的有机相组成成分主要为甘氨酸和亚氨基二乙酸,返回甘氨酸浓缩结晶系统回收甘氨酸,从而提高甘氨酸的产率;

[0030] (3) 精馏:将分离后的水相在精馏塔中进行精馏,精馏温度78℃,蒸出乙醇,将蒸出的乙醇循环用于步骤(2)中,最后得到含硫酸钠的塔釜液;

[0031] (4) 浓缩干燥:将含硫酸钠的塔釜液进行蒸发浓缩,蒸发浓缩温度为120℃,时间为20min,将浓缩物用去离子水进行洗涤,然后在80℃干燥7h,得到最终产品硫酸钠。

[0032] 回收的硫酸钠产品纯度为95.5%，回收率为97.6%。

[0033] 实施例2

[0034] 一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,包括以下步骤:

[0035] (1) 除杂:将甘氨酸生产废水经1000目的自清洗过滤器过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水,经检测,其含有甘氨酸16.25%,亚氨基二乙酸8.42%,硫酸根11.70%;

[0036] (2) 分层:按无水乙醇与废水的混合体积比为150:100,在除杂后的废水中加入无水乙醇,采用磁力搅拌器进行搅拌混合,搅拌速率300r/min,搅拌时间20min,然后静置60min进行分层,分层后通过油水分离器将上层水相和下层有机相分开,分离后的水相中含有硫酸钠,进行下一步提取硫酸钠;分离后的有机相进行回收,再次利用于甘氨酸生产步骤;

[0037] (3) 精馏:将分离后的水相在精馏塔中进行精馏,精馏温度75℃,蒸出乙醇,将蒸出的乙醇循环用于步骤(2)中,最后得到含硫酸钠的塔釜液;

[0038] (4) 浓缩干燥:将含硫酸钠的塔釜液进行蒸发浓缩,蒸发浓缩温度为125℃,时间为20min,将浓缩物用去离子水进行洗涤,然后在70℃干燥8h,得到最终产品硫酸钠。

[0039] 回收的硫酸钠产品纯度为96.2%,回收率为96.3%。

[0040] 实施例3

[0041] 一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,包括以下步骤:

[0042] (1) 除杂:将甘氨酸生产废水经500目的自清洗过滤器过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水,经检测,其含有甘氨酸17.68%,亚氨基二乙酸8.92%,硫酸根13.24%;

[0043] (2) 分层:按无水乙醇与废水的混合体积比为120:100,在除杂后的废水中加入无水乙醇,采用磁力搅拌器进行加热搅拌混合,搅拌速率500r/min,搅拌时间15min,然后静置30min进行分层,分层后通过油水分离器将上层水相和下层有机相分开,分离后的水相中含有硫酸钠,进行下一步提取硫酸钠;分离后的有机相进行回收,再次利用于甘氨酸生产步骤;

[0044] (3) 精馏:将分离后的水相在精馏塔中进行精馏,精馏温度80℃,蒸出乙醇,将蒸出的乙醇循环用于步骤(2)中,最后得到含硫酸钠的塔釜液;

[0045] (4) 浓缩干燥:将含硫酸钠的塔釜液进行蒸发浓缩,蒸发浓缩温度为110℃,时间为30min,将浓缩物用去离子水进行洗涤,然后在90℃干燥6h,得到最终产品硫酸钠。

[0046] 回收的硫酸钠产品纯度为95.7%,回收率为98.5%。

[0047] 对比例1

[0048] 一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,包括以下步骤:

[0049] (1) 除杂:将甘氨酸生产废水经500目的自清洗过滤器过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水,经检测,其含有甘氨酸18.58%,亚氨基二乙酸8.69%,硫酸根11.38%;

[0050] (2) 蒸发浓缩:采用MVR或多效蒸发在90℃温度下,将甘氨酸生产废水进行蒸发浓缩,使硫酸根含量提高至20-30%之间;

[0051] (3) 冷冻结晶:将蒸发浓缩后的废水进行冷冻降温,将温度降至5℃以下,硫酸钠以

芒硝的形式结晶析出;冷冻的母液再次进入甘氨酸生产步骤;

[0052] (4) 离心干燥:将结晶析出的芒硝进入离心脱水机,对芒硝进行离心脱水后,硝用去离子水进行洗涤,然后在120℃干燥8h,得到最终产品硫酸钠。

[0053] 回收的硫酸钠产品纯度为85.4%,回收率为88.4%,纯度和回收率均较低;而且先高温蒸发浓缩再冷冻结晶,能耗很大,冷冻产生的芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)含有大量结晶水,需在较高温度下进行干燥,干燥能耗也较大。

[0054] 对比例2

[0055] 一种甘氨酸生产废水中硫酸钠的回收利用工艺,包括以下步骤:

[0056] (1) 除杂:将甘氨酸生产废水经500目的自清洗过滤器过滤,除去废水中的固体杂质和悬浮杂物,得到除杂后的废水,经检测,其含有甘氨酸19.52%,亚氨基二乙酸8.35%,硫酸根11.21%;

[0057] (2) 分层:按无水甲醇与废水的混合体积比为100:100,在除杂后的废水中加入无水乙醇,采用磁力搅拌器进行搅拌混合,搅拌速率400r/min,搅拌时间15min,然后静置40min进行分层,分层后通过油水分离器将上层水相和下层有机相分开,进行下一步提取硫酸钠;

[0058] (3) 精馏:将分离后的水相在精馏塔中进行精馏,精馏温度78℃,蒸出甲醇,得到塔釜液;

[0059] (4) 浓缩干燥:将含硫酸钠的塔釜液进行蒸发浓缩,蒸发浓缩温度为120℃,时间为20min,将浓缩物用去离子水进行洗涤,然后在80℃干燥7h,得到最终产品硫酸钠。

[0060] 回收的硫酸钠产品纯度为60.2%,甘氨酸并未分离完全。

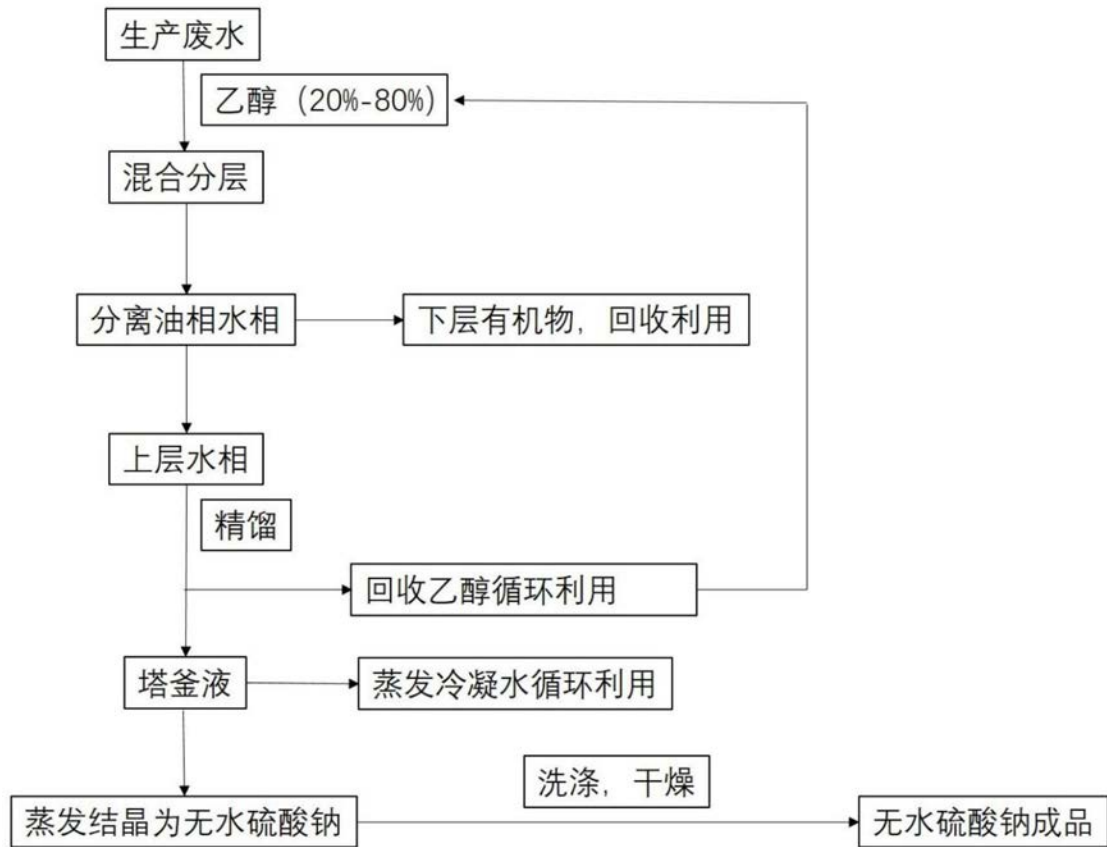


图1