



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113474325 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202180001420.X

(22) 申请日 2021.05.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113474325 A

(43) 申请公布日 2021.10.01

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.06.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2021/097014 2021.05.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/246866 ZH 2022.12.01

(73) 专利权人 安徽金禾实业股份有限公司  
地址 239200 安徽省滁州市来安县城东大街127号

(72) 发明人 周睿 丁震 陈永旭 郑仁峰  
杨峰宝

(74) 专利代理机构 北京市隆安律师事务所  
11323  
专利代理师 权鲜枝

(51) Int.Cl.  
C07C 209/00 (2006.01)  
C07C 209/86 (2006.01)  
C07C 211/05 (2006.01)  
C01D 5/16 (2006.01)  
C01D 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101148300 A, 2008.03.26  
审查员 孙文倩

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

安赛蜜废液的处理方法

(57) 摘要

本申请提供了一种安赛蜜废液的处理方法,所述安赛蜜废液为采用双乙烯酮-三氧化硫法制备安赛蜜产生的废液,包括:pH调节步骤:向所述安赛蜜废液中加入第一物料流,至所述安赛蜜废液的pH值不小于13为止,得到第二物料流,其中,所述第一物料流为下述结晶步骤中产生的余液或饱和氢氧化钠或氢氧化钾溶液;中和分离步骤:向所述第一物料流中加入氢氧化钠或氢氧化钾固体,搅拌至完全溶解后,静置一段时间,得到有机相和水相,将所述有机相作为三乙胺粗产品回收;和结晶步骤:将水相进行结晶、过滤,得到硫酸钠或硫酸钾和余液。本申请缩短了安赛蜜废液处理的时间,降低了废液的处理成本,简化了安赛蜜废液处理工艺。

1. 一种安赛蜜废液的处理方法,所述安赛蜜废液为采用双乙烯酮-三氧化硫法制备安赛蜜产生的废液,其特征在于,包括:

pH值调节步骤:向所述安赛蜜废液中加入第一物料流,至所述安赛蜜废液的pH值不小于13为止,得到第二物料流,其中,所述第一物料流为下述结晶步骤中产生的余液或饱和氢氧化钠或者氢氧化钾溶液;

中和分离步骤:向所述第二物料流中加入氢氧化钠或者氢氧化钾固体,搅拌至完全溶解后,静置一段时间,得到有机相和水相,将所述有机相作为三乙胺粗产品回收;和

结晶步骤:将水相进行结晶、过滤,得到硫酸钠或者硫酸钾和余液。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氢氧化钠或氢氧化钾固体与所述安赛蜜废液的质量比为100:10-32。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在首次对所述安赛蜜废液进行处理时,在所述pH值调节步骤中,在室温条件下,向所述安赛蜜废液中加入质量为安赛蜜废液质量的20-60%的饱和氢氧化钠或者氢氧化钾溶液,以调节安赛蜜废液的pH值。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,以所述安赛蜜废液的总质量为基准,所述安赛蜜废液包括:10-30wt%的硫酸、5-20wt%的三乙胺硫酸盐,和3-5wt%的杂质有机物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述中和分离步骤中,所述一段时间为1-30min。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在所述中和分离步骤中,所述一段时间为10-20min。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述结晶步骤中,对水相进行蒸发,以使硫酸钠或者硫酸钾结晶,其中,蒸发掉的水分为所述安赛蜜废液质量的5-70%。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括:

重结晶步骤:将所述硫酸钠或者硫酸钾溶于硫酸内,调节pH值至6-8,然后进行重结晶。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述结晶步骤之前还包括:

使用所述安赛蜜废液将所述水相的pH值调整至6-8。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其特征在于,回收的三乙胺粗产品中的含水量不大于5wt%。

## 安赛蜜废液的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于精细化工技术领域,具体涉及一种安赛蜜废液的处理方法。

### 背景技术

[0002] 乙酰磺胺酸钾(安赛蜜)又称AK糖,是一种广泛使用的代糖食品添加剂,外观为白色结晶性粉末,它作为一种有机合成盐,其口味与甘蔗相似,易溶于水,微溶于酒精,其化学性质稳定,不易出现分解失效现象;不参与机体代谢,不提供能量;甜度较高,价格便宜;无致龋齿性;对热和酸稳定性好。

[0003] 目前在安赛蜜的合成中,普遍采用双乙烯酮-三氧化硫法,其具体的反应步骤包括:使氨基磺酸与胺反应以形成氨基磺酸胺盐,然后将氨基磺酸胺盐与双乙烯酮反应,形成乙酰基乙酰胺盐;在三氧化硫存在下,乙酰基乙酰胺盐发生环化反应,形成环状三氧化硫加合物;将环状化合物水解获得水解产物;随后用氢氧化钾处理水解产物从而获得乙酰磺胺酸钾(ASK)。

[0004] 上述生产过程中在将氨基磺酸和双乙烯酮进行加合反应的时候,会使用胺尤其是三乙胺作为反应催化剂,获得最终产物ASK后,剩余的废水中主要含有胺的硫酸盐、硫酸、杂质有机物(三乙胺、溶剂等),这部分废水可以经过处理后排放;但是一方面这会产生大量的处理费用,另一方面在废水中的胺具有较高经济价值,排放掉造成了资源的浪费。

[0005] 现有技术中,存在着使用氨(氨气、液氨等)与胺的硫酸盐、硫酸反应,从而生成硫酸铵并回收胺的处理方法,如中国专利CN103097297A、中国专利CN111630039A以及中国专利CN112142602A等,但是这些方法通常采用加热蒸发的方式从水相中获取胺的粗产品,胺的粗产品不仅含水量高,后续还需要进行较多步骤的处理;且采取分层的方式回收胺的粗产品需要较长时间的静置,时间成本高;分离胺的粗产品后留存的废液,一般是直接无害化处理并获得硫酸盐副产品,这样还会产生大量的处理费用。

### 发明内容

[0006] 鉴于上述问题,提出了本申请以便提供一种克服上述问题或者至少部分地解决上述问题的一种安赛蜜废液的处理方法。

[0007] 根据本申请的一方面,提供了一种安赛蜜废液的处理方法,安赛蜜废液为采用双乙烯酮-三氧化硫法制备安赛蜜产生的废液,包括:

[0008] pH值调节步骤:向所述安赛蜜废液中加入第一物料流,至所述安赛蜜废液的pH值不小于13为止,得到第二物料流,其中,所述第一物料流为下述结晶步骤中产生的余液或饱和氢氧化钠或氢氧化钾溶液;

[0009] 中和分离步骤:向所述第二物料流中加入氢氧化钠或氢氧化钾固体,搅拌至完全溶解后,静置一段时间,得到有机相和水相,将所述有机相作为三乙胺粗产品回收;和

[0010] 结晶步骤:将水相进行结晶、过滤,得到硫酸钠或硫酸钠和余液。

[0011] 可选的,在上述方法中,氢氧化钠或氢氧化钾固体与所述安赛蜜废液的质量比为

100:10-32。

[0012] 可选的,在上述方法中,在首次对安赛蜜废液进行处理时,在pH值调节步骤中,在室温条件下,向安赛蜜废液中加入质量为安赛蜜废液质量的20-60%的饱和氢氧化钠或氢氧化钾溶液,以调节安赛蜜废液的pH值。

[0013] 可选的,在上述方法中,以安赛蜜废液的总质量为基准,安赛蜜废液包括:10-30wt%的硫酸、5-20wt%的三乙胺硫酸盐,3-5wt%的杂质有机物。

[0014] 可选的,在上述方法中,在中和分离步骤中,一段时间为1-30min。

[0015] 可选的,在上述方法中,在中和分离步骤中,一段时间为10-20min。

[0016] 可选的,在上述方法中,在结晶步骤中,对水相进行蒸发,以使硫酸钠结晶,其中,蒸发掉的水分为安赛蜜废液质量的5-70%。

[0017] 可选的,上述方法还包括:重结晶步骤,将硫酸钠溶于硫酸内,调节pH值至6-8,然后进行重结晶。

[0018] 可选的,在上述方法中,在结晶步骤之前还包括:使用安赛蜜废液将所述水相的pH值调整至6-8。

[0019] 可选的,在上述方法中,回收的三乙胺粗产品中的含水量不大于5wt%。

[0020] 本申请的有益效果在于:通过氢氧化钠或氢氧化钾将安赛蜜废液调节到强碱性,一方面由于氢氧化钠或氢氧化钾能够与安赛蜜废液中的三乙胺硫酸盐和硫酸快速反应,生成三乙胺和硫酸钠或硫酸钾,另一方面,由于氢氧化钠或氢氧化钾溶于废水时产生大量的热,使得安赛蜜废液的温度升高,促进生成的三乙胺能够与水相快速分离,从而极大程度上节省了安赛蜜废液的处理时间;在水相中存在着生成的硫酸钠或硫酸钾,在自然冷却过程中即可结晶析出,无需特殊工艺,处理成本低;余下废液可直接混入安赛蜜废液中循环处理,整个处理过程没有产生额外的需要再行处理的废弃物。本申请极大程度上缩短了安赛蜜废液处理的时间,降低了废液的处理成本,极大程度上简化了安赛蜜废液处理工艺,简化了回收产物三乙胺和硫酸钠或硫酸钾的后续处理流程;本申请投入的原料价格较低,产出的产物均有经济价值,综合地利用了废水的各种有价值成分,最大化地提高了经济效益。上述说明仅是本申请技术方案的概述,为了能够更清楚了解本申请的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举本申请的具体实施方式。

### 具体实施方式

[0021] 下面将更详细地描述本申请的示例性实施例。应当理解,可以以各种形式实现本申请而不应被这里阐述的实施例所限制。相反,提供这些实施例是为了能够更透彻地理解本申请,并且能够将本申请的范围完整地传达给本领域的技术人员。

[0022] 对于制备安赛蜜产生的废液,现有的处理手段是采用碱性物质,包括氨(水)、火碱、氧化钙(氢氧化钙)等处理废水,从而将三乙胺从三乙胺硫酸盐中释放出,蒸馏即可获得三乙胺粗品。但是三乙胺与水存在共沸现象,采用蒸馏的手段获取的三乙胺粗产品的含水量较高(含水约为15-20wt%),还需要进行进一步的处理;此外,回收三乙胺产生的硫酸铵或者硫酸钙在进一步处理的过程中会产生较多废水、废液和废气,处理成本高。

[0023] 有鉴于此,本申请针对现有技术中,安赛蜜废液处理工艺复杂、耗时长、成本高的

问题,提供了一种安赛蜜的处理方法,通过向安赛蜜废液中加入过量的氢氧化钠或氢氧化钾,利用氢氧化钠或氢氧化钾溶解放出大量的热,促进三乙胺与水相快速分层;且整个流程不产生额外的需要处理的废弃物,形成一个自循环体系,余液可直接回流处理,显著缩短了处理时间,降低了处理工艺复杂度,且回收的产物均有较高的经济价值。

[0024] 本申请提供的安赛蜜废液的处理方法至少包括步骤S110~步骤S130:

[0025] pH值调节步骤S110:向安赛蜜废液中加入第一物料流,至安赛蜜废液的pH值不小于13为止,得到第二物料流,其中,第一物料流为下述结晶步骤中产生的余液或饱和氢氧化钠或氢氧化钾溶液。

[0026] 本申请中的安赛蜜废液为采用双乙烯酮-三氧化硫法制备安赛蜜产生的废液,以三乙胺作为催化剂为例,在安赛蜜废液中存在三乙胺的硫酸盐、硫酸、杂质有机物,如三乙胺,和水等。

[0027] 在制备安赛蜜的过程中,三乙胺是作为催化剂存在的,整个制备过程,三乙胺的量是不消耗的,在反应结束,三乙胺几乎全部转化为三乙胺硫酸盐,有极少量的三乙胺留在杂质有机物中。

[0028] 本申请提供了一种能够自循环的安赛蜜废液处理方法,在该方法中,由于氢氧化钠或氢氧化钾是过量的,因此在完成一次循环处理过程产生的余液中,还存在着大量的氢氧化钠或氢氧化钾,可将这部分余液作为第一物料流,加入至安赛蜜废液中,一方面这部分余液能够起到调节安赛蜜废液的pH值的作用,使安赛蜜废液呈强碱性,另一方面,这部分余液无需额外处理,极大程度上节约了处理成本和简化了处理工艺。

[0029] 在首次处理安赛蜜废液时,还未产生余液,这种情况下,可向安赛蜜废液中加入饱和氢氧化钠或氢氧化钾溶液,以达到pH值调节的目的。在本申请的一些实施例中,在首次对安赛蜜废液进行处理时,在pH调节步骤中,可在室温条件下,向安赛蜜废液中加入质量为安赛蜜废液质量的20-60%的饱和氢氧化钠或氢氧化钾溶液,以调节安赛蜜废液的pH值至不小于13。

[0030] 对于第一物料流的加入量可以根据安赛蜜废液的pH值确定,以调节到安赛蜜废液的pH值不小于13为止。

[0031] 调节完pH值的安赛蜜废液为第二物料流。

[0032] 需要说明的是,在本申请中出现“第一”、“第二”的说法,“第一”、“第二”不具有任何实际意义,仅作为区分标识,以下不再赘述。

[0033] 中和分离步骤S120:向第二物料流中加入氢氧化钠或氢氧化钾固体,搅拌至完全溶解后,静置一段时间,得到有机相和水相,将所述有机相作为三乙胺粗产品回收。

[0034] 在安赛蜜废液中加入过量的氢氧化钠或氢氧化钾固体,加入的氢氧化钠或氢氧化钾为固态碱性物质,氢氧化钠或氢氧化钾在溶于安赛蜜废液的过程中,会放出大量的热;溶解于废液中的氢氧化钠或氢氧化钾以离子状态存在,氢氧化钠或氢氧化钾与安赛蜜废液中的三乙胺硫酸盐和硫酸发生反应,生成三乙胺和硫酸钠或硫酸钾,三乙胺作为有机物与水相分离,硫酸钠、硫酸钾溶解在水中。

[0035] 发明人发现,氢氧化钠或氢氧化钾溶解使得安赛蜜废液混合物呈现出更强的碱性且温度快速升高,在安赛蜜废液混合物中,以三乙胺为主的有机相和水相分层的速度大大加快,在短时间内即可分离水相和有机相。

[0036] 在本申请的一些实施例中,在中和分离步骤中,对静置的时间不作限制,可以有有机相和水相能够达到分离为准,在本申请的一些实施例中,安赛蜜废液与氢氧化钠或氢氧化钾反应后,静置1-30min即可实现有机相与水相的有效分离,在另一些实施例中,静置10-20min即可实现有机相与水相的有效分离。

[0037] 第二物料流与氢氧化钠或氢氧化钾反应,经过静置一段时间后,有机相和水相会分层,在有相机中,含有生成的三乙胺,以及制备安赛蜜时使用的溶剂;在水相中,水相中还有未反应的氢氧化钠或氢氧化钾、硫酸钠或硫酸钾、未反应的硫酸根以及极少量的杂质有机物,即三乙胺。

[0038] 有机相可作为三乙胺粗产品直接回收;水相则继续进行处理。

[0039] 结晶步骤S130:将水相进行结晶、过滤,得到硫酸钠或硫酸钾和余液。硫酸钠或硫酸钾的溶解度随温度不同而不同,以硫酸钠为例,如在40℃时,硫酸钠的溶解度为48.8g/100mL,在20℃时,硫酸钠的溶解度为19.9g/100mL,因此,随着温度的降低,硫酸钠溶液会从安赛蜜废液中析出。因此,可将得到的水相引入结晶池中进行自然降温并结晶,得到的硫酸钠,采用自然冷却方式结晶得到的硫酸钠通常是以水合物的形式存在的,即硫酸钠水合物,结晶后得到的余液为第一物料流。

[0040] 为了加速硫酸钠或者硫酸钾的结晶,在本申请的一些实施例中,可对水相进行蒸发和/或进一步冷却,以使硫酸钠或硫酸钾结晶,这里需要说明的是,采用蒸发结晶得到的是无水硫酸钠或者硫酸钾,采用冷却结晶,得到的是硫酸钠或者硫酸钾水合物。在本申请的一些实施例中,采用蒸发结晶的方式,可蒸发掉的水分为安赛蜜废液质量的5%-70%。若蒸发掉的水分为安赛蜜废液总质量的5%,不能够起到促进硫酸钠或者硫酸钾析出的作用,若蒸发掉的水分为安赛蜜废液总质量的70%,水中可能会有其他物质析出,造成得到的硫酸钠或硫酸钾纯度低。

[0041] 为了进一步提高硫酸钠或硫酸钾晶体的纯度,在本申请的一些实施例中,还包括重结晶步骤:将硫酸钠或硫酸钾溶于硫酸内,进行重结晶。其中,硫酸最好为稀硫酸,首先将硫酸钠或硫酸钾溶于稀硫酸中,将其酸碱度调节为中性,然后进行重结晶,这样能够有效避免其他粒子在重结晶的时候随同硫酸钠或硫酸钾析出,造成纯度不高的现象。

[0042] 同理,为了使得硫酸钠或硫酸钾晶体纯度高,在结晶步骤之前也可以使用安赛蜜废液将水相的pH值调整至6-8,然后再引入结晶池中进行结晶。

[0043] 在第一物料流中,存在着未反应的氢氧化钠或氢氧化钾、少量的三乙胺硫酸钠或硫酸钾、硫酸、极少量的三乙胺等,因此,未产生额外需要处理的物质,可直接将第一物料流回流至安赛蜜废液中,进行循环处理,极大程度上简化了安赛蜜废液处理的复杂度。

[0044] 在第一物料流中,还存在着部分未反应的氢氧化钠或氢氧化钾,这些氢氧化钠或氢氧化钾溶解于废液中,相当于形成了氢氧化钠或氢氧化钾溶液,在本申请中,发明人发现对生产安赛蜜获得的废液中首先加入上一个循环处理过程产生的一部分余液,预先对安赛蜜废液的pH进行调整,相当于在安赛蜜废液中加入一部分氢氧化钠或氢氧化钾溶液,然后再加入过量氢氧化钠或氢氧化钾固体,能够促进以三乙胺为主的有机相和水相分层的速度大大加快,在极短时间内即可分离水相和三乙胺相。

[0045] 本申请通过先将安赛蜜废液调节到强碱性,再加入氢氧化钠或氢氧化钾固体进行反应,一方面由于氢氧化钠能够与安赛蜜废液中的三乙胺硫酸盐和硫酸快速反应,生成三

乙胺和硫酸钠,另一方面,由于氢氧化钠或氢氧化钾溶于废水时产生大量的热,使得安赛蜜废液的温度升高,促进生成的三乙胺能够与水相快速分离,从而极大程度上节省了安赛蜜废液的处理时间;在水相中存在着生成的硫酸钠或硫酸钠,在自然冷却过程中即可结晶析出,无需特殊工艺,处理成本低;余下废液可直接混入安赛蜜废液中循环处理,整个处理过程没有产生额外的需要再行处理的废弃物。本申请极大程度上缩短了安赛蜜废液处理的时间,降低了废液的处理成本,极大程度上简化了安赛蜜废液处理工艺,简化了回收产物三乙胺和硫酸钠的后续处理流程;本申请投入的原料价格较低,产出的产物均有经济价值,综合地利用了废水的各种有价值成分,最大化地提高了经济效益。

#### [0046] 氢氧化钠或氢氧化钾的用量

[0047] 在本申请中,在中和分离步骤中,对氢氧化钠或氢氧化钾的用量不作限制,但为了达到使安赛蜜废液迅速分层的目的,在本申请的一些实施例中,推荐使用与安赛蜜废液的质量比为100:10-32的氢氧化钠或氢氧化钾。氢氧化钠或氢氧化钾的用量一方面影响了三乙胺分离的效果,另一方面从整个处理流程来说,氢氧化钠或氢氧化钾后续转换为硫酸钠从而从反应体系中去除,用量在上述推荐范围内,能够达到比较理想的效果。

#### [0048] 安赛蜜废液来源以及其中各物质含量

[0049] 安赛蜜废液来源为工厂采用现有技术中的双乙烯酮-三氧化硫法制备安赛蜜产生。通常以安赛蜜废液的总质量为基准,安赛蜜废液中包括10-30wt%的硫酸、5-20wt%的三乙胺硫酸盐和3-5wt%的杂质有机物,其余为水分。

[0050] 经过测试发现,采用本申请的方法回收的三乙胺粗产品中的含水量不大于5wt%。

[0051] 废液的获取:采用双乙烯酮-三氧化硫法制备安赛蜜,在成盐步骤后分离水相和有机相,其中水相即为本申请所需要处理的废液,在废液中,硫酸的质量分数为10-30%,三乙胺硫酸盐的质量分数为5-20%,杂质有机物成分的质量分数为3-5%,余量为水。如无特殊说明,使用的安赛蜜废液均采用该方法获得,如有特殊说明,依据说明取得。

#### [0052] 实施例1

[0053] 取1000kg废液,取试样,经过高效液相色谱分析方法测定含有:30kg三乙胺硫酸盐,100kg硫酸。首先,在室温条件下(约20℃),加入185kg氢氧化钠饱和水溶液,测得pH值大于13。

[0054] 再向其中加入92kg氢氧化钠,搅拌溶解后,静置10min后分层,将其中油相,即有机相取出作为三乙胺粗产品回收。

[0055] 将水相引入蒸发器中,控制蒸发掉的水量约为730kg,自然冷却结晶析出十水硫酸钠368kg;并收集余液。

[0056] 将余液加入到1000kg的安赛蜜废液中,测得安赛蜜废液的pH值大于13,进行下一循环处理反应。在安赛蜜废液中,在室温条件下(约20℃),加入185kg氢氧化钠饱和水溶液;随后加入92kg氢氧化钠,搅拌均匀待氢氧化钠溶解后,静置约15分钟后,分层,将其中有机相取出,将水相引入蒸发器中,控制蒸发的水量约为730kg,自然冷却结晶析出十水硫酸钠368kg。

#### [0057] 实施例2

[0058] 取1000kg安赛蜜废液,经过测定含有约50kg三乙胺硫酸盐,150kg硫酸。

[0059] 在室温条件下(20℃),加入280kg氢氧化钠饱和水溶液;随后加入140kg氢氧化钠,

溶解后,静置15分钟,分层,将其中有机相取出作为三乙胺粗产品回收。

[0060] 将水相引入MVR蒸发器中,控制蒸发的水量约为580kg,冷却结晶析出十水硫酸钠560kg,并得到余液。

[0061] 将余液加入到1000kg的安赛蜜废液中,测得安赛蜜废液的pH值大于13,进行下一循环处理过程。在室温条件下(20℃),加入280kg氢氧化钠饱和水溶液;随后加入140kg氢氧化钠,溶解后,静置15分钟,分层,将其中有机相取出,将水相引入MVR蒸发器或者其他类型的蒸发结晶器中,控制蒸发的水量约为580kg,冷却结晶析出十水硫酸钠560kg,并得到余液。

[0062] 实施例3

[0063] 取1000kg安赛蜜废液,经过测定含有约90kg三乙胺硫酸盐,200kg硫酸。

[0064] 在室温条件下(20℃),加入390kg的氢氧化钠饱和水溶液;随后加入195kg氢氧化钠,溶解后,静置30min,分层,将其中有机相取出作为三乙胺粗产品回收。

[0065] 将水相引入MVR蒸发器中,控制蒸发的水量约为415kg,冷却结晶析出十水硫酸钠780kg,并得到余液。

[0066] 随后余液进入下一循环处理过程,将余液加入到1000kg的安赛蜜废液中,测得安赛蜜废液的pH值大于13,加入195kg氢氧化钠,溶解后,静置30分钟,分层,将其中有机相取出,将水相引入MVR蒸发器中,控制蒸发的水量约为415kg,冷却结晶析出十水硫酸钠780kg和余液。

[0067] 实施例4

[0068] 取1000kg安赛蜜废水,经过测定含有约200kg三乙胺硫酸盐,300kg硫酸。在室温条件下(约20℃),向其中加入640kg的氢氧化钠饱和水溶液;随后加入320kg氢氧化钠,搅拌溶解后,静置20分钟,分层,将其中有机相取出,将水相引入蒸发结晶器中,控制蒸发的水量约为50kg,冷却结晶析出十水硫酸钠1280kg,并得到余液。

[0069] 随后将余液进入下一循环处理过程,将余液加入到1000kg的安赛蜜废液中,测得安赛蜜废液的pH值大于13。向其中加入320kg氢氧化钠,搅拌溶解后,静置20分钟,分层,将其中有机相取出,将水相引入蒸发结晶器中,控制蒸发的水量约为60kg,冷却结晶析出十水硫酸钠1280kg,并得到余液。

[0070] 以上实施例以氢氧化钠对废液进行处理为例,也可以使用氢氧化钾对废液进行处理。对氢氧化钾溶液和氢氧化钾固体的加入量根据废液中三乙胺硫酸盐、硫酸的总量进行相应调整即可。本申请中,在单一实施例中仅使用氢氧化钠或者氢氧化钾;在一个实施方式中,先后加入氢氧化钠溶液和氢氧化钠固体,或者先后加入氢氧化钾溶液和氢氧化钾固体;不包括分别加入氢氧化钠溶液和氢氧化钾固体或者分别加入氢氧化钾溶液和氢氧化钠固体的情形。

[0071] 对比例1

[0072] 参见CN111518056A。取100mL结晶废液于1000mL烧杯中,水浴40℃下,边搅拌边缓慢加入50%双氧水20mL,加完后有大量气泡产生,自然升温到90℃以上,待反应完毕,几乎无气泡冒出,约20分钟,降温后,溶液已由反应前的深棕色变为亮黄色透明溶液约110mL,气相色谱检测几乎无有机组分。

[0073] 取以上得到的亮黄色透明溶液110mL,滴加入500mL酸性二氯甲烷有机相(安赛蜜

生产工艺中磺化环合水解后的二氯甲烷溶液)中,连续有气泡产生,至少量气泡时,pH值约为7~8。补加少量40%氢氧化钾至溶液pH值为9~10,蒸出二氯甲烷,用活性炭脱色后,蒸发结晶,得到安赛蜜粗品产品70g。结果表明,套用处理后结晶废液,安赛蜜初糖平均收率(68~70g)几乎不变,含量>98.0%,色泽略黄,不含硫酸盐,粗产品一致。

[0074] 对比例中,使用双氧水对废液进行了处理,又加入其他溶液,产物处理复杂,需要使用较多的能源,因此并不经济。

[0075] 综上所述,本申请通过先将安赛蜜废液调节到强碱性,再加入氢氧化钠或氢氧化钾固体进行反应,一方面由于氢氧化钠或氢氧化钾能够与安赛蜜废液中的三乙胺硫酸盐和硫酸快速反应,生成三乙胺和硫酸钠或硫酸钾,另一方面,由于氢氧化钠或氢氧化钾溶于废水时产生大量的热,使得安赛蜜废液的温度升高,促进生成的三乙胺能够与水相快速分离,从而极大程度上节省了安赛蜜废液的处理时间;在水相中存在着生成的硫酸钠或硫酸钾,在自然冷却过程中即可结晶析出,无需特殊工艺,处理成本低;余下废液可直接混入安赛蜜废液中循环处理,整个处理过程没有产生额外的需要再行处理的废弃物。本申请极大程度上缩短了安赛蜜废液处理的时间,降低了废液的处理成本,极大程度上简化了安赛蜜废液处理工艺,简化了回收产物三乙胺和硫酸钠或硫酸钾的后续处理流程;本申请投入的原料价格较低,产出的产物均有经济价值,综合地利用了废水的各种有价值成分,最大化地提高了经济效益。

[0076] 以上所述,仅为本申请的具体实施方式,在本申请的上述教导下,本领域技术人员可以在上述实施例的基础上进行其他的改进或变形。本领域技术人员应该明白,上述的具体描述只是更好地解释本申请的目的,本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

[0077] 此外,本领域的技术人员能够理解,尽管在此所述的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征,但是不同实施例的特征的组合意味着处于本申请的范围之内并且形成不同的实施例。例如,在下面的权利要求书中,所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。