



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664569 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201210359378. 1

CN 101580859 A, 2009. 11. 18,

(22) 申请日 2012. 09. 24

CN 101781190 A, 2010. 07. 21,

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所

US RE28203 E, 1974. 10. 15,

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

WO 9211079 A1, 1992. 07. 09,

JP H08281077 A, 1996. 10. 29,

(72) 发明人 丛威 杨鹏波 刘明 杨文龙
王倩 田原

审查员 白帆

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318

代理人 杨小蓉 杨青

(51) Int. Cl.

C07C 51/02(2006. 01)

C07C 59/265(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102250973 A, 2011. 11. 23,

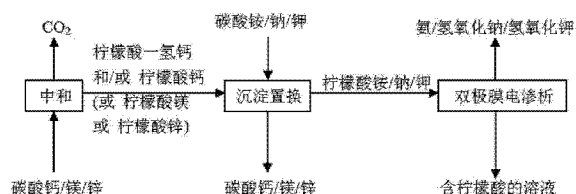
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法,该方法在常规钙盐法的柠檬酸中和步骤使用碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌作为中和剂,中和反应后得到柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌固体,同时得 CO_2 ; 然后,利用沉淀置换反应,将柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌与碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾反应,得到含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,以及碳酸钙、碳酸镁或碳酸锌沉淀;最后,利用双极膜电渗析技术处理,将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液处理得到含柠檬酸的溶液,以及再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液。该方法不产生硫酸钙废渣,能与中和步骤直接衔接,实现物料闭路循环使用。



1. 一种钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法,包括以下步骤:

1) 沉淀置换反应:向柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的悬浊液中加入碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾固体或溶液进行沉淀置换反应,或向碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾溶液中加入柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌固体或悬浊液进行置换反应,置换反应后得到含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液,以及碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌沉淀;

2) 双极膜电渗析:将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液,通入“盐—碱”两室双极膜电渗析器,处理得到含柠檬酸的溶液,以及再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 1) 沉淀置换反应通过测定置换体系的 pH 值或粘度作为置换反应终点的判据。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述通过测定置换体系 pH 值作为置换反应终点的判据:

以碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾固体或溶液加入柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的悬浊液时,置换反应过程中体系的 pH 值从低于 10.0 升高到高于 10.0 时达到反应终点;

以柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌固体或悬浊液加入碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾溶液时,置换反应过程中体系的 pH 从高于 7.0 降低到低于 7.0 时达到反应终点。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述通过测定置换体系粘度作为置换反应的判据:

以碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾固体或溶液加入柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的悬浊液时,置换反应过程中体系的粘度降低到低于 $20\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时达到反应终点;

以柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌固体或悬浊液加入碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾溶液时,置换反应过程中体系的粘度升高到高于 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时达到反应终点;

所述粘度的测定条件:乌氏粘度计,温度为室温,转子转速 30 转 / 分。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 2) 中将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液,通入“盐—碱”两室双极膜电渗析器的盐室处理后,在盐室得到柠檬酸,在碱室得到再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液。

6. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在于,所述碱室再生的 NH_3 用空气或惰性气体吹出得到氨气,或将吹出的氨气冷凝液化得到液氨,或将吹出的氨气用水吸收得到氨水。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 1) 中得到的碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌沉淀作为柠檬酸中和步骤的中和剂。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 2) 在双极膜电渗析处理中再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液与柠檬酸中和步骤得到的含有 CO_2 的气体反应制取碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述制得的碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾进

一步地用于步骤 1) 沉淀置换反应。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述方法还包括在步骤 2) 之前, 对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液进行脱钙、脱镁或脱锌的步骤。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述方法还包括在步骤 2) 之前, 对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液进行浓缩的步骤。

钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机酸生产领域,特别涉及一种钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法。

背景技术

[0002] 柠檬酸,又名枸橼酸,化学名称是 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸,是有机酸中第一大酸。由于柠檬酸与其衍生物的物理性质、化学性质等方面的优越性能,被广泛用于食品工业、医药工业和化学工业,并且在电子、纺织、石油、皮革、建筑、摄影、塑料、铸造和陶瓷等领域也有十分广阔的应用。我国是柠檬酸的生产大国,全国的产能已达 100 万吨。

[0003] 在现有的工业生产中,从柠檬酸发酵清液中提取柠檬酸的方法主要有钙盐法、吸交法、色谱法、萃取等方法。

[0004] 钙盐法是目前国内柠檬酸生产的主要提取方法,柠檬酸发酵液经除菌后,加入碳酸钙中和,得到柠檬酸钙沉淀,或进一步在柠檬酸钙沉淀中加入适量除菌后的柠檬酸发酵液,得到柠檬酸一氢钙,再在柠檬酸钙或柠檬酸一氢钙中加入硫酸进行酸解,得到柠檬酸溶液和硫酸钙固体,柠檬酸溶液经进一步的除杂、浓缩等步骤,得到柠檬酸产品。传统钙盐法的提取过程需要消耗大量的硫酸、碳酸钙,且产生大量的二氧化碳和硫酸钙,这些废弃物不仅给生产企业带来沉重的负担,也给环境造成了污染。

[0005] 吸交法是将除菌的柠檬酸发酵液通入吸交柱,使柠檬酸吸附到树脂上,再用解吸液(一般为柠檬酸和硫酸的混合液)解吸,得到粗柠檬酸,吸交柱使用氨水再生,相当于把钙盐法中的钙替换成了氨,得到的是硫酸铵。

[0006] 色谱法是将除菌的柠檬酸发酵液先浓缩、脱除阳离子后,再通入色谱柱中,然后洗脱,收集柠檬酸的洗脱峰,最后浓缩、精制,得到柠檬酸产品,工艺过程中不消耗碱,耗酸也少,但是需要发酵液先浓缩、除杂才能上柱,柠檬酸洗脱峰被稀释,需要再次浓缩,能耗大。他们的共同问题是发酵液中的杂质有机酸不能有效的去除,杂酸积累在柠檬酸的结晶母液中,得到的柠檬酸产品品质明显较差,原因是没有经历柠檬酸钙或柠檬酸一氢钙的结晶过程。

[0007] 萃取法对萃取剂有高度的选择性,而目前常用的萃取剂有柠檬酸三丁酯、有机胺等,虽然萃取效果较好,但这些萃取剂均有毒性,得到的柠檬酸产品一般只能用于工业,而不能应用于食品与医药等行业。而且萃取法得到的产品浓度低,收率低,生产成本低。

[0008] 直接采用普通电渗析法也可从柠檬酸发酵液中提取柠檬酸,但该方法需要柠檬酸根跨过离子交换膜,由于柠檬酸部分解离,迁移速度较慢,所以能耗较高(王传怀等,电渗析提取柠檬酸技术,膜科学与技术,第 12 卷第 3 期:44 ~ 48)。

[0009] 综上所述,目前钙盐法的工艺过程中的柠檬酸钙的结晶步骤对杂质的去除效果是非常显著的(伍时华等,从发酵液中提取柠檬酸的研究进展,广西工学院学报,第 16 卷第 3 期:9 ~ 14),得到的柠檬酸产品的品质也较其他几种方法好,但是难以消除硫酸钙。因此,需要开发一种在柠檬酸的提取过程中既可以保留钙盐结晶步骤,同时又能避免产生硫酸钙

的方法。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于,提供一种钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法,该方法既保留柠檬酸钙盐的结晶步骤(即常规的钙盐法),又能避免产生硫酸钙,是一种清洁生产柠檬酸的新工艺。

[0011] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法,该方法包括以下步骤:

[0012] 1) 沉淀置换反应:向柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌中加入碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾固体或溶液进行沉淀置换反应,得到含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,以及碳酸钙、碳酸镁或碳酸锌沉淀;

[0013] 2) 双极膜电渗析:将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,通入“盐—碱”两室双极膜电渗析器或“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器的盐室;

[0014] 其中:

[0015] 在“盐—碱”两室双极膜电渗析器的盐室得到含柠檬酸的溶液,在碱室得到再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液;

[0016] 在三室双极膜电渗析器的酸室得到含柠檬酸的溶液,在碱室得到再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液,在盐室得到脱去柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的残液。

[0017] 步骤 1) 沉淀置换反应之前,采用常规方法用碳酸钙作为中和剂与柠檬酸进行中和反应,得到柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙,同时得到含有 CO_2 的气体;或采用碳酸镁作为中和剂,得到柠檬酸镁,同时得到含有 CO_2 的气体;或采用碳酸锌作为中和剂,得到柠檬酸锌,同时得到含有 CO_2 的气体。

[0018] 在沉淀置换反应中得到的碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌沉淀可作为柠檬酸中和步骤的中和剂。

[0019] 在双极膜电渗析处理中再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液可与柠檬酸中和步骤得到的含有 CO_2 的气体反应制取碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾,然后再进一步地用于沉淀置换反应。

[0020] 在本发明的技术方案中,步骤 1) 所述的沉淀置换反应可用柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌与沉淀置换剂(碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾)之间的化学计量关系来计算沉淀置换剂的添加量。

[0021] 沉淀置换反应还可以通过测定置换体系的 pH 值或粘度作为置换反应终点的判据。其中,①通过测定置换体系 pH 值作为置换反应终点的判据:以碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾固体或溶液加入柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的悬浊液时,置换反应过程中体系的 pH 从低于 10.0 升高到高于 10.0 时达到反应终点;以柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌固体或悬浊液加入碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾溶液时,置换反应过程中体系的 pH 从高于 7.0 降低到低于 7.0 时达到反应终点。②通过测定置换体系粘度作为置换反应的判据:以碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾固体或溶液加入柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的悬浊液时,置换反应过程中体系的粘度降低到低于 $20\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时达到反应终点;以柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠

柠檬酸锌固体或悬浊液加入碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾溶液时,置换反应过程中体系的粘度升高到高于 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时达到反应终点。粘度的测定条件:采用乌氏粘度计测定,温度为室温,转子的转速为 30 转/分。

[0022] 测定 pH 值或粘度控制反应终点的原理如下:以置换剂(碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾)加入到柠檬酸盐(柠檬酸钙和/或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)中的过程为例,在使用 pH 作为终点的判断依据时,在沉淀置换反应的终点之前,加入的置换剂(碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾)与柠檬酸盐(柠檬酸钙和/或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)进行反应,悬浊液的 pH 虽然有所上升,但变化不大,但是,当过量的置换剂(碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾)加入,体系的 pH 就会较快上升,因为所加入的置换剂(碳酸铵、碳酸钠或者碳酸钾)均为碱性物质;当使用粘度作为置换反应终点的判断依据时,在沉淀置换反应的终点之前,柠檬酸盐(柠檬酸钙和/或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)的悬浊液逐渐变为碳酸盐(碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌)的悬浊液,柠檬酸盐(柠檬酸钙和/或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)的悬浊液的粘度要比碳酸盐(碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌)的悬浊液的粘度大得多,所以随着置换反应的进行,粘度急剧降低,当所有的柠檬酸盐(柠檬酸钙和/或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)均被置换为碳酸盐(碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌)后,再加入置换剂(碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌),悬浊液的粘度基本维持不变或缓慢降低。

[0023] 选择测定 pH 值或粘度作为控制反应终点的方法具有如下优点:① pH 值和粘度的测定技术均为成熟的现有技术,简便易行;②能够较为准确的表示置换剂和柠檬酸盐的相对的物质量的关系;③还可以表示出置换反应进行的完全程度。

[0024] 将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液,通入“盐—碱”两室双极膜电渗析器的盐室处理后,在盐室得到柠檬酸,在碱室得到再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液。使用“盐—碱”两室双极膜电渗析器处理含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,避免了柠檬酸根进行跨离子交换膜的迁移,节省电能消耗。

[0025] 将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液,通入“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器的盐室处理后,在酸室得到柠檬酸,在碱室得到再生的 NH_3 、 NaOH 溶液或 KOH 溶液。使用三室双极膜电渗析器处理含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,进一步改善了柠檬酸产品的纯度。

[0026] 碱室再生的 NH_3 用空气或惰性气体吹出得到氨气,或将吹出的氨气冷凝液化得到液氨,或将吹出的氨气用水吸收得到氨水。

[0027] 本发明的方法还可以在步骤 2) 之前,加入对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液进行脱钙、脱镁或脱锌的步骤。

[0028] 本发明的方法还可以在步骤 2) 之前,加入对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或者柠檬酸钾的溶液进行浓缩的步骤。

[0029] 本发明提供的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法,克服了现有生产技术生产柠檬酸时产生硫酸钙废渣的缺陷,又能与现有的柠檬酸中和步骤(用碳酸钙作为中和剂)直接衔接,并且可实现物料的闭路循环使用。

附图说明

[0030] 图 1 为本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法流程示意图;

- [0031] 图 2 为“盐—碱”两室双极膜电渗析器中膜堆结构排列示意图；
- [0032] 图 3 为“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器中的膜堆结构排列示意图；
- [0033] 图 4 为本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法流程示意图；
- [0034] 其中：
- [0035] A 阴离子交换膜 C 阳离子交换膜 BM 双极膜
- [0036] 20 盐室 10 酸室
- [0037] 30 碱室 40 极室
- [0038] M^+ 盐的阳离子 X^- 盐的酸根阴离子。

具体实施方式

[0039] 本发明提供的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法，在常规的钙盐法工艺的柠檬酸中和步骤使用碳酸钙作为中和剂，得到柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙固体，同时得到含有 CO_2 的气体；或，采用碳酸镁作为中和剂，得到柠檬酸镁固体，同时得到含有 CO_2 的气体；或，采用碳酸锌作为中和剂，得到柠檬酸锌固体，同时得到含有 CO_2 的气体。然后，利用沉淀置换反应，将柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌与碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾反应，得到含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液，以及碳酸钙、碳酸镁或碳酸锌沉淀；最后，利用双极膜电渗析技术处理，将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液处理得到含柠檬酸的溶液，以及再生的 NH_3 、 $NaOH$ 溶液或 KOH 溶液。

[0040] 在沉淀置换反应中得到的碳酸钙、碳酸镁或者碳酸锌沉淀可作为柠檬酸中和步骤的中和剂。

[0041] 在双极膜电渗析处理中再生的 NH_3 、 $NaOH$ 溶液或 KOH 溶液可与柠檬酸中和步骤得到的含有 CO_2 的气体反应制取碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾，然后再进一步地用于沉淀置换反应。

[0042] 如图 1 所示，本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法包括以下步骤：

[0043] 1) 沉淀置换反应：向柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌中加入碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾固体或溶液进行沉淀置换反应，得到含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液，以及碳酸钙、碳酸镁或碳酸锌沉淀；

[0044] 2) 双极膜电渗析：将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液，通入“盐—碱”两室双极膜电渗析器或“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器的盐室；

[0045] 其中：

[0046] 在“盐—碱”两室双极膜电渗析器的盐室得到含柠檬酸的溶液，在碱室得到再生的 NH_3 、 $NaOH$ 溶液或 KOH 溶液；

[0047] 在三室双极膜电渗析器的酸室得到含柠檬酸的溶液，在碱室得到再生的 NH_3 、 $NaOH$ 溶液或 KOH 溶液，在盐室得到脱去柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的残液。

[0048] 步骤 1) 沉淀置换之前，采用常规方法用碳酸钙作为中和剂与柠檬酸进行中和反应，得到柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙，同时得到含有 CO_2 的气体；或采用碳酸镁作为中和剂，得到柠檬酸镁，同时得到含有 CO_2 的气体；或采用碳酸锌作为中和剂，得到柠檬酸锌，同时得到含有 CO_2 的气体。

[0049] 在本发明的技术方案中,步骤 1) 沉淀置换反应中得到的碳酸钙、碳酸镁或碳酸锌沉淀可采用常规方法用于柠檬酸提取的中和步骤,以从柠檬酸液或柠檬酸发酵液得到柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌,同时得到含有 CO_2 的气体。

[0050] 在本发明的技术方案中,步骤 1) 所述的沉淀置换反应可以将碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾固体或溶液加入到柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的悬浊液中进行反应;

[0051] 或,将柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌的固体或悬浊液加入到碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾的溶液中进行反应。

[0052] 在本发明的技术方案中,步骤 1) 所述的沉淀置换反应可用柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌与沉淀置换剂(碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾)之间的化学计量关系来计算沉淀置换剂的添加量;

[0053] 或,通过测定置换体系的 pH 和 / 或粘度作为置换反应终点的判据。pH 和粘度的测定可采用离线或在线测定的方式进行。其中:

[0054] 采用 pH 作为置换终点的判据,沉淀置换剂(碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾)固体或溶液作为添加物时,置换反应过程中体系的 pH 从低于 10.0 升高到高于 10.0 时达到反应终点,可停止添加;柠檬酸盐(柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)固体或或悬浊液作为添加物时,置换反应过程中体系的 pH 从高于 7.0 降低到低于 7.0 时达到反应终点,可停止添加。

[0055] 采用粘度作为置换终点的判据,沉淀置换剂(碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾)作为添加物时,置换反应过程中体系的粘度降低到低于 $20\text{mPa} \cdot \text{s}$ (乌氏粘度计,室温,转子转速为 30 转 / 分) 时达到反应终点,可停止添加;柠檬酸盐(柠檬酸钙和 / 或柠檬酸一氢钙、柠檬酸镁或者柠檬酸锌)固体或悬浊液作为添加物时,置换反应过程中体系的粘度升高到高于 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ (乌氏粘度计,室温,转子转速为 30 转 / 分) 时达到反应终点,可停止添加。

[0056] 在本发明的技术方案中,步骤 2) 双极膜电渗析处理中得到的含柠檬酸的溶液可以根据柠檬酸终产品的质量要求或用途,采用常规的脱色、浓缩、结晶等精制步骤进行处理。

[0057] 在本发明的技术方案中,步骤 2) “盐—碱”两室双极膜电渗析器处理含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液时,可按照常规方法用水、稀碱液(稀氨水、NaOH 或 KOH 等)作为“盐—碱”两室双极膜电渗析器(如图 2 所示)的碱室初始液,直接从碱室得到氨水、NaOH 溶液或 KOH 溶液;其中,针对柠檬酸铵,还可按照常规方法以水、NaOH 溶液、KOH 溶液或其它强碱性介质为“盐—碱”两室双极膜电渗析器的碱室初始液,将碱室中生成的氨用空气或其它惰性气体吹出得到氨气;或将吹出的氨气进一步用常规的冷凝方法液化得到液氨;或将吹出的氨气进一步用水吸收得到氨水。使用“盐—碱”两室双极膜电渗析器处理含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,避免了柠檬酸根进行跨离子交换膜的迁移,节省电能消耗。

[0058] 在本发明的技术方案中,步骤 2) 双极膜电渗析处理含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液时,除了上述“盐—碱”两室双极膜电渗析器,可以采用“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器(如图 3 所示)。可按照常规方法用水、稀柠檬酸溶液作为的酸室初始液,在酸室得到再生的酸浓度为 $0.5 \sim 5\text{mol/L}$ 的柠檬酸。可按照常规方法用水、稀碱液(稀氨水、NaOH 或 KOH 等)作为三室双极膜电渗析器(如图 3 所示)的碱室初始液,直接从碱室得到氨水、NaOH 溶液或 KOH 溶液;其中,针对柠檬酸铵,还可按照常规方法以水、NaOH 溶液、KOH 溶液或

其它强碱性介质为三室双极膜电渗析器的碱室初始液,将碱室中生成的氨用空气或其它惰性气体吹出得到氨气;或将吹出的氨气进一步用常规的冷凝方法液化得到液氨;或将吹出的氨气进一步用水吸收得到氨水。使用三室双极膜电渗析器处理含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液,进一步改善了柠檬酸产品的纯度。

[0059] 所述的吹氨操作是用增大或减小通气量的办法调节双极膜电渗析器的碱室的 pH 值,即:当双极膜电渗析器的碱室的 pH 值高于设定的 pH 值时增大通气量,当双极膜电渗析器的碱室的 pH 值低于设定的 pH 时减小通气量,从而维持双极膜电渗析器的碱室的 pH 值。双极膜电渗析器的碱室的 pH 值通常维持在 pH 为 9 以上。

[0060] 在本发明的技术方案中,步骤 2) 双极膜电渗析处理中再生得到的 NH_3 (氨水、液氨或氨气)、氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液,可直接或溶液经浓缩后用于与柠檬酸中和步骤得到的含 CO_2 的气体反应制备碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾。所述的 NH_3 (氨水、液氨或氨气)包括直接在双极膜电渗析器的碱室得到的氨水,从双极膜电渗析器的碱室将氨吹出得到的氨气,以及将氨吹出的氨气用常规冷凝方法液化得到的液氨或用水吸收得到的氨水。

[0061] 所述的制备碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾的具体方法是:将柠檬酸中和步骤得到的含 CO_2 的气体通入步骤 2) 的双极膜电渗析器的碱室,或将步骤 2) 得到的再生的 NH_3 (氨水、液氨或氨气)、氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液与柠檬酸中和步骤得到的含 CO_2 的气体同时通入吸收容器内,得到碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾溶液;得到的碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾溶液可进一步蒸发浓缩得到碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾固体。

[0062] 所述的得到的碳酸铵、碳酸钠或碳酸钾溶液或固体可用于步骤 1) 沉淀置换反应。

[0063] 在步骤 2) 的实施方式中,将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液通入“盐—碱”两室双极膜电渗析器或三室双极膜电渗析器的盐室。开启双极膜电渗析器对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液进行处理。直到进入盐室的含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液中的 NH_4^+ 、 Na^+ 或 K^+ 浓度降低到所需要的浓度,或柠檬酸根离子浓度降低到所需要的浓度。

[0064] 所述的“降低到所需要的浓度”是指初始浓度的 20% 以下。对工业应用而言,当然是追求尽量低,最好降低到初始浓度的 10% 或 5% 以下,这仅与成本核算有关,该浓度被降得越低必然所需电耗就越大。可以通过一些现有的方法来监测 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或柠檬酸根离子的浓度,例如可以用测量电导、电流的方法来间接测定溶液中的离子浓度,或者根据经验设定时间。

[0065] 本发明的技术方案中,步骤 2) 的双极膜电渗析可在“盐—碱”两室双极膜电渗析器或者三室双极膜电渗析器中进行。图 2 示出了“盐—碱”两室双极膜电渗析器中膜堆结构排列示意图,包括两个极室 40,和夹在其中且被阳离子交换膜 C 和双极膜 BM 分隔的若干组碱室 30 和盐室 20。图 3 示出了“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器中的膜堆结构排列的示意图,包括两个极室 40,和夹在其中且被阴离子交换膜 A、阳离子交换膜 C 和双极膜 BM 分隔的若干组酸室 10、盐室 20 和碱室 30。本发明中的双极膜电渗析器的组织方式为常规的一级一段或者多级多段方式。可采用常规的操作方法,例如,恒流、恒压或变压、或变流方式,对双极膜电渗析器进行操作。在“盐—碱”两室双极膜电渗析器中,在电场作用下双极膜内的水分子解离成 H^+ 和 OH^- ,分别迁移进入“盐—碱”两室双极膜电渗析器的盐室和碱室,盐的阳离子 M^+ 迁移进入碱室,阴离子 X^- (X^- 为酸根) 留在盐室,则在盐室得到酸 HX ,在

碱室得到碱 MOH。在三室双极膜电渗析器中,在电场作用下双极膜内的水分子解离成 H^+ 和 OH^- , 分别迁移进入三室双极膜电渗析器的酸室和碱室,盐的阴离子 X^- (X^- 为酸根)和阳离子 M^+ 分别迁移进入酸室和碱室,则在酸室得到酸 HX,在碱室得到碱 MOH。在本发明中,待处理料液含柠檬酸根阴离子和 NH_4^+ 、或 Na^+ 、或 K^+ ,则得到的酸 HX 为柠檬酸,得到碱 MOH 为 NH_3 、或 NaOH 溶液、或 KOH 溶液。

[0066] 本发明的双极膜电渗析器中,极室中的料液即为常规的工业双极膜电渗析器料液,例如 0.1 ~ 0.5mol/L 的硫酸钠或其它惰性电解质的水溶液;极室的体积为常规体积,通常以极室料液能在膜堆内正常循环即可。

[0067] 本发明的双极膜电渗析器中,包括酸室、碱室、盐室、极室在内的各室的料液的温度采用常规电渗析操作的温度,通常不超过 5 ~ 50℃ 的范围;各室的流速采用常规流速,通常不超过 0.1 ~ 10cm/s 的范围;电流密度采用常规的电流密度,通常不超过 1 ~ 200mA/cm² 的范围。

[0068] 本发明的双极膜电渗析器中,酸室和碱室料液的初始体积与盐室的体积比以达到预定的酸和碱的浓缩倍数为准。其中,酸室的初始料液与盐室的初始料液的体积比为 0.1 ~ 2 : 1;碱室的初始料液与盐室的初始料液的体积比为 0.05 ~ 2 : 1。

[0069] 本发明中的双极膜电渗析器中的阳离子交换膜、阴离子交换膜和双极膜均为市售产品。

[0070] 作为阳离子交换膜的实例,例如:日本德山曹达公司生产的 Neosepta CL-2.5T 等,日本旭硝子公司生产的 Selemion CMV 等,美国机械和制造公司(AMF)生产的 AMFion C-60 等,美国 Ionac 化学公司生产的 Ionac MC-3142 等,北京廷润膜技术开发有限公司生产的 CM-1 等,河北文安光亚公司生产的 RXCM 等,以及其他公司生产的市售阳离子交换膜产品。

[0071] 作为阴离子交换膜的实例,例如:日本德山曹达公司生产的 Neosepta AV-4T 等,日本旭化成公司生产的 Aciplex CA-1 等,美国机械和制造公司(AMF)生产的 AMfionA-60 等,美国 Ionac 化学公司生产的 Ionac MA-3148 等,北京廷润膜技术开发有限公司生产的 AM-1 等,河北文安光亚公司生产的 RXAM 等,以及其他公司生产的市售阴离子交换膜产品。

[0072] 作为双极膜的实例,例如:日本德山曹达公司生产的 Neosepta BP-1,美国福马科技公司(FuMa-Tech)生产的 FuMa-Tech FT-FBI 等,北京廷润膜技术开发有限公司生产的 BPM-1 等,或河北文安光亚公司生产的 RXBM 等,以及其他公司生产的市售双极膜产品。

[0073] 本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法适用于曲霉属、酵母等常用柠檬酸生产菌的发酵;发酵可以是表面发酵工艺、固体发酵工艺或深层发酵工艺等;包括制造食品级、药典级、工业级以及其它等级产品的柠檬酸发酵。

[0074] 本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法还可包括在进行步骤 2) 的双极膜电渗析之前加入对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液进行脱钙(或,镁;或,锌)离子的步骤。

[0075] 脱钙(或,镁;或,锌)离子步骤的实施是采用常规的离子交换的方法,或加草酸形成草酸盐沉淀的方法。

[0076] 本发明的离子交换法脱除钙(或,镁;或,锌)离子的离子交换树脂可采用强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阳离子交换树脂及螯合性离子交换树脂。

[0077] 作为强酸性阳离子交换树脂实例为市售的强酸性阳离子交换树脂,如:天津南开和成科技有限公司生产的 001×7、D072、D061 等;中国江苏苏青水处理工程集团有限公司生产的 D001、SQD-61 等;安徽三星树脂科技有限公司生产的 001×7 等;中国廊坊贝尔特化工建材有限公司生产的 JK008;以及中国杭州争光树脂公司生产的 001×7、D001 等;以及其他公司生产的市售强酸性阳离子交换树脂产品。

[0078] 作为弱酸性阳离子交换树脂的实例为市售的弱酸性阳离子交换树脂,如:天津南开和成科技有限公司生产的 D151、D152 等;中国江苏苏青水处理工程集团有限公司生产的 112 等;安徽三星树脂科技有限公司生产的 DK110、724 等;以及其他公司生产的市售弱酸性阳离子交换树脂产品。

[0079] 作为螯合性离子交换树脂的实例为市售的螯合性离子交换树脂,如:天津南开和成科技有限公司生产的 D401、D418,中国江苏苏青水处理工程集团有限公司生产的 D401、D406 等;以及其他公司生产的市售螯合性离子交换树脂产品。

[0080] 本发明中优选天津南开和成科技有限公司生产的 D072 或 D418,或中国江苏苏青水处理工程集团有限公司生产的螯合性离子交换树脂 D402。

[0081] 本发明的草酸盐沉淀法,具体操作条件如下:草酸的浓度在含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液中的浓度为 0.01 ~ 5mol/L;或草酸的加入量为含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液中钙(或,镁;或,锌)离子的摩尔总数的 1 ~ 5 倍。草酸加入的形式是直接投入草酸固体或配成溶液再加入。沉淀反应温度为常规。沉淀反应完成后除去草酸钙沉淀、草酸镁沉淀、草酸锌沉淀的方法是离心、过滤等形式。

[0082] 由于含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液中的高价阳离子(主要是钙离子、镁离子、锌离子)会在阳离子交换膜和双极膜上形成膜污染物。膜污染会增大电阻和能耗,增加双极膜电渗析器和普通电渗析器的清洗负担。因此,本发明在将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液通入盐室之前先对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液进行脱钙(或,镁;或,锌)的步骤,有利于提高双极膜电渗析器的效率和降低能耗。

[0083] 本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法还可包括在进行步骤 2) 的双极膜电渗析之前加入对含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液进行浓缩的步骤。

[0084] 可采用常规的蒸发、多效蒸发或膜浓缩等手段,将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液浓缩至原体积的 1/6 ~ 1。

[0085] 本发明在双极膜电渗析器再生酸碱之前将含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液浓缩可以提高含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液的浓度,从而降低从含柠檬酸铵、柠檬酸钠或柠檬酸钾的溶液再生酸碱的能耗。

[0086] 根据需要,本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法可选择性地选用上述脱钙、浓缩步骤。在本发明的一个实施方式,如图 4 所示,即依次使用了脱钙、浓缩等全过程。

[0087] 本发明的效果

[0088] 本发明的钙盐法与沉淀置换耦合清洁生产柠檬酸的方法的好处是:①避免产生硫酸钙废物;②柠檬酸中和步骤的中和剂是碳酸钙(或,镁;或,锌),保留柠檬酸钙盐(或,镁盐;或,锌盐)结晶步骤,保证了柠檬酸终产品的纯度,并使中和步骤产生的含 CO₂ 的气体得以利用;③将中和剂和碱实现闭路循环,从而大幅度降低物料消耗;④可得到较高浓度的

柠檬酸溶液,进一步浓缩结晶时节省蒸汽。

[0089] 实施例 1

[0090] 步骤 1) 沉淀置换反应:

[0091] 取中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸钙固体 841g,将其加入到 1.0L 水,适当搅拌,使其成为悬浊液,将 5.0mol/L 的碳酸铵溶液流加到柠檬酸钙的悬浊液中,使用离线方法测定反应过程中体系的 pH,当 pH 高于 10.0 时,停止流加碳酸铵溶液,保持搅拌使其反应完全,共消耗碳酸铵溶液 1.02L;过滤得到碳酸钙固体 512g 和柠檬酸浓度 308.0g/L 的含柠檬酸铵的溶液 2.0L。

[0092] 步骤 2) 双极膜电渗析:

[0093] 双极膜电渗析器为一段一级、单台独立运行的“盐—碱”两室双极膜电渗析器,相邻隔室中的液流方向采用并流形式。离子交换膜的面积为 210mm×62mm,使用 BP-1 型双极膜和 JCM-1 型阳离子交换膜。双极膜、阳离子交换膜组成两隔室膜堆结构(如图 2)重复排列 5 对。使用钛涂钌电极作阳极板,不锈钢电极作阴极板。隔板和隔网均为聚丙烯材料,隔板为无迴路隔板,隔网为编织网型。

[0094] 将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵的溶液 2.0L 通入双极膜电渗析器的盐室;碱室初始液为 1L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0095] 操作过程中控制电流密度 30mA/cm²,各隔室内液体流动线速度 3cm/s,各室料液温度 30℃。碱室料缸中通入空气,将再生的氨用空气吹出,吹气量为 0.5 升/分钟,吹出的氨气在另一个容器内用 0.5L 水吸收。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 5.0 μS/cm 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 340g/L 的柠檬酸约 1.8L,在吸收容器内得到质量浓度约 24% 的氨水,其含氨的量约为 9.28mol,与沉淀置换反应消耗的碳酸铵中的铵含量 10.04mol 相差不大。

[0096] 实施例 2

[0097] 步骤 1) 沉淀置换反应:

[0098] 取中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸一氢钙固体分批加入到 3.9mol/L 的碳酸钠溶液 1.02L 中,适当搅拌,采用在线 pH 测定装置测定置换反应过程中体系的 pH 变化,当柠檬酸一氢钙固体添加量为 551g 时,体系的 pH 低于 7.0,停止加入柠檬酸一氢钙固体,保持搅拌使其充分进行沉淀置换反应;过滤得到碳酸钙固体 241g 和柠檬酸浓度 450g/L 的含柠檬酸钠的溶液 1.01L。

[0099] 步骤 2) 双极膜电渗析:

[0100] 双极膜电渗析同实施例 1 的步骤 2)。将步骤 1) 得到的含柠檬酸钠的溶液 1.0L 通入双极膜电渗析器的盐室;碱室初始液为 2.6L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0101] 操作过程中控制电流密度 30mA/cm²,各隔室内液体流动线速度 3cm/s,各室料液温度 30℃。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 10.0 μS/cm 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 500g/L 的柠檬酸约 0.9L,在碱室得到浓度约为 2.55mol/L 的氢氧化钠溶液 2.8L。

[0102] 实施例 3

[0103] 步骤 1) 沉淀置换反应:

[0104] 在取自中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸钙固体 1020g 中加入 1.0L 水,适当搅拌,使其成为悬浊液,将 5.0mol/L 的碳酸钾溶液流加到柠檬酸钙的悬浊液中,置换反应过程中取样离线测定体系的粘度,当碳酸钾溶液加入量为 1.23L 时,体系的粘度降低到 8mPa·s (乌氏粘度计,室温测定,转子转速为 30 转/分)时,停止碳酸钾溶液的流加,保持搅拌使其反应完全;过滤得到碳酸钙固体 620g 和柠檬酸浓度 356.0g/L 的含柠檬酸钾的溶液 2.22L。

[0105] 脱钙:

[0106] 将上述含柠檬酸钾的溶液通入装有南开和成科技有限公司的螯合树脂 D401 的树脂柱中,测定出柱的含柠檬酸钾的溶液的钙离子浓度降至 30mg/L。

[0107] 步骤 2) 双极膜电渗析:

[0108] 双极膜电渗析器为一段一级、单台独立运行的“酸—盐—碱”三室双极膜电渗析器,相邻隔室中的液流方向采用并流形式。离子交换膜的面积为 210mm×62mm,使用 BP-1 型双极膜、JAM-10 型阴离子交换膜和 JCM-1 型阳离子交换膜。双极膜、阴离子交换膜和阳离子交换膜组成三隔室膜堆结构(如图 3)重复排列 5 对。使用钛涂钌电极作阳极板,不锈钢电极作阴极板。隔板和隔网均为聚丙烯材料,隔板为无迴路隔板,隔网为编织网型。

[0109] 将步骤 1) 得到的含柠檬酸钾的溶液 2.0L 通入双极膜电渗析器的盐室;酸室初始液为 1.6L 0.02mol/L 的柠檬酸溶液,碱室初始液为 2.7L 0.05mol/L 氢氧化钾溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0110] 操作过程中控制电流密度 30mA/cm²,各隔室内液体流动线速度 3cm/s,各室料液温度 30℃。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 2.0 μS/cm 时停止电渗析操作。在酸室中得到浓度约为 388g/L 的柠檬酸约 1.8L,在盐室中得到含柠檬酸浓度约为 6g/L 的柠檬酸钾稀溶液约 1.6L,在碱室中得到浓度约 3.6mol/L 的氢氧化钾溶液 2.9L。三室双极膜电渗析再生酸碱的能耗比不脱钙离子的批次相比降低了 6%。

[0111] 实施例 4

[0112] 步骤 1) 沉淀置换反应:

[0113] 在取自中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸钙固体 754g 中加入 1.62L 水,适当搅拌,使其成为悬浊液,将 449g 碳酸铵固体加入柠檬酸钙的悬浊液中,保持搅拌使其反应完全;过滤得到碳酸钙固体 459g 和柠檬酸浓度 366g/L 的含柠檬酸铵的溶液 1.60L。

[0114] 步骤 2) 双极膜电渗析:

[0115] 双极膜电渗析器同实施例 1 的步骤 2)。将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵的溶液 1.60L 通入双极膜电渗析器的盐室;碱室初始液为 1L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0116] 操作过程中控制电流密度 30mA/cm²,各隔室内液体流动线速度 3cm/s,各室料液温度 30℃。碱室料缸中通入空气,将再生的氨用空气吹出,吹气量为 1.0 升/分钟,吹出的含氨空气的氨的质量分数为 10%。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 9.0 μS/cm 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 414g/L 的柠檬酸约 1.4L,将从碱室吹出的含氨空气通入放在 -70℃ 冰箱的蛇管中,在出口端得到液氨约 150g。

[0117] 实施例 5

[0118] 制备碳酸铵：

[0119] 将钢瓶中的工业 CO_2 气体(模拟常规的钙盐法工艺的中和步骤得到的 CO_2)和 0.6L 25%的浓氨水同时通入直径 6cm、高度 100cm 的筛板式鼓泡塔中,按吸收的常规操作方法使 CO_2 充分吸收。得到浓度为 5.0mol/L 的碳酸铵溶液 0.55L。

[0120] 步骤 1) 沉淀置换反应：

[0121] 在取自中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸一氢钙固体 550g 中加入 0.8L 水,适当搅拌,使其成为悬浊液,使用 20%的氨水调节柠檬酸一氢钙悬浊液的 pH 至中性,消耗氨水约 0.21L。将制备碳酸铵步骤得到的 5.0mol/L 的碳酸铵溶液流加到调节 pH 后的柠檬酸一氢钙的悬浊液中,采用在线粘度测定装置测定体系的粘度变化,当碳酸铵溶液消耗量为 0.48L 时,发现体系的粘度基本不变,停止碳酸溶液的流加,保持搅拌使其反应完全;过滤得到碳酸钙固体 239g 和柠檬酸浓度 313.0g/L 的含柠檬酸铵的溶液 1.46L,其置换效果与使用分析纯碳酸铵试剂配制的溶液作为沉淀置换剂没有差别。

[0122] 步骤 2) 双极膜电渗析：

[0123] 双极膜电渗析器同实施例 1。将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵的溶液 1.4L 通入双极膜电渗析器的盐室;碱室初始液为 1L0.05mol/L 氢氧化钠溶液;两极室液均为 1L0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0124] 操作过程中控制电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,各隔室内液体流动线速度 $3\text{cm}/\text{s}$,各室料液温度 30°C 。碱室料缸中通入空气,将再生的氨用空气吹出,吹气量为 0.5 升/分钟,吹出的含氨空气的氨的质量分数为 18%。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 $6.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 330g/L 的柠檬酸约 1.3L。

[0125] 实施例 6

[0126] 步骤 1) 沉淀置换反应：

[0127] 取自中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸钙固体加入到 3.6mol/L 的碳酸钠溶液 1.5L 中,使用在线粘度测定装置测定反应过程中的粘度,适当搅拌,使其充分进行沉淀置换反应,当柠檬酸钙固体的加入量为 906g 时,悬浊液的粘度达到 $32\text{mPa}\cdot\text{s}$ (乌氏粘度计,室温测定,转子转速为 30 转/分),停止柠檬酸钙固体的加入。过滤得到碳酸钙固体 549g 和柠檬酸浓度 470g/L 的含柠檬酸钠的溶液 1.49L。

[0128] 脱钙：

[0129] 在上述含柠檬酸钠的溶液中加入 0.5mol/L 的草酸溶液,使含柠檬酸钠的溶液草酸的终浓度为 0.05mol/L,混合均匀后室温放置 4 小时,过滤除去沉淀。除去沉淀后测定含柠檬酸钠的溶液的钙离子浓度降至 40mg/L。

[0130] 步骤 2) 双极膜电渗析：

[0131] 双极膜电渗析同实施例 1 的步骤 2)。将步骤 1) 得到的含柠檬酸钠的溶液 1.4L 通入双极膜电渗析器的盐室;碱室初始液为 3.0L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0132] 操作过程中控制电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,各隔室内液体流动线速度 $3\text{cm}/\text{s}$,各室料液温度 30°C 。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 $8.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 506g/L 的柠檬酸约 1.3L,在碱室得到浓度约为 2.58mol/L 的氢氧化钠溶液 3.1L。两室双极膜电渗析再生酸碱的能耗比不脱钙离子的批次相比降低

了 5%。

[0133] 实施例 7

[0134] 制备碳酸钾：

[0135] 将钢瓶中的工业 CO_2 气体(模拟常规的钙盐法工艺的中和步骤得到的 CO_2)和 4.7L 2.0mol/L 氢氧化钾溶液同时通入直径 6cm、高度 100cm 的筛板式鼓泡塔中,按吸收的常规操作方法使 CO_2 充分吸收。得到浓度为 0.99mol/L 的碳酸钾溶液 4.69L,浓缩后得到 5.0mol/L 的碳酸钾溶液 0.90L。

[0136] 步骤 1) 沉淀置换反应：

[0137] 在取自中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸一氢钙固体 890g 中加入 1.0L 水,适当搅拌,使其成为悬浊液,使用固体氢氧化钾调节柠檬酸一氢钙悬浊液的 pH 至中性,消耗氢氧化钾固体约 212g。将制备碳酸钾步骤得到的 5.0mol/L 的碳酸钾溶液 0.78L 加入调节 pH 后的柠檬酸一氢钙悬浊液中,保持搅拌使其反应完全;过滤得到碳酸钙固体 387g 和柠檬酸浓度 415.3g/L 的含柠檬酸钾的溶液 1.76L。

[0138] 步骤 2) 双极膜电渗析：

[0139] 双极膜电渗析器同实施例 3。将步骤 1) 得到的含柠檬酸钾的溶液 1.76L 通入双极膜电渗析器的盐室;酸室初始液为 2.0L 0.02mol/L 的柠檬酸溶液,碱室初始液为 3.1L 0.05mol/L 氢氧化钾溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0140] 操作过程中控制电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,各隔室内液体流动线速度 $3\text{cm}/\text{s}$,各室料液温度 30°C 。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 $4.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时停止电渗析操作。在酸室中得到浓度约为 $316\text{g}/\text{L}$ 的柠檬酸约 2.2L,在盐室中得到含柠檬酸浓度约为 $8\text{g}/\text{L}$ 的柠檬酸钾稀溶液约 1.1L,在碱室中得到浓度约 3.26mol/L 的氢氧化钾溶液 3.4L。

[0141] 实施例 8

[0142] 步骤 1) 沉淀置换反应：

[0143] 在取自中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的柠檬酸一氢钙固体 666g 中加入 1.62L 水,适当搅拌,使其成为悬浊液,使用 25% 的氨水调节柠檬酸一氢钙悬浊液的 pH 至中性,消耗氨水约 0.20L。将 300g 碳酸铵固体加入调节 pH 后的柠檬酸一氢钙的悬浊液中,保持搅拌使其反应完全;过滤得到碳酸钙固体 290g 和柠檬酸浓度 $300\text{g}/\text{L}$ 的含柠檬酸铵的溶液 1.81L。

[0144] 步骤 2) 双极膜电渗析：

[0145] 双极膜电渗析器同实施例 1 的步骤 2)。将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵的溶液 1.80L 通入双极膜电渗析器的盐室;碱室初始液为 1L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液;两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0146] 操作过程中控制电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,各隔室内液体流动线速度 $3\text{cm}/\text{s}$,各室料液温度 30°C 。碱室料缸中通入空气,将再生的氨用空气吹出,吹气量为 1.0 升 / 分钟,吹出的含氨空气的氨的质量分数为 11%。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 $8.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 $343\text{g}/\text{L}$ 的柠檬酸约 1.6L,将从碱室吹出的含氨空气通入放在 -70°C 冰箱的蛇管中,在出口端得到液氨约 140g,合 8.24mol,与沉淀置换步骤消耗的氨水和碳酸铵中氨和铵的总量 8.5mol 相当。

[0147] 实施例 9

[0148] 中和步骤：

[0149] 取中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的过滤除菌的柠檬酸发酵清液 5.9L, 其柠檬酸浓度为 120g/L, 置于加上盖简单密封的中和反应容器中, 加入含碳酸锌 693g 的悬浊液, 按常规方法进行柠檬酸的中和至终点并使柠檬酸锌充分沉淀出来, 过滤固液分离后, 得到柠檬酸锌固体, 其中含柠檬酸锌的重量约 876g, 同时得到含有 CO_2 的气体。

[0150] 制备碳酸钠：

[0151] 将中和步骤得到的 CO_2 和 2.2L 25% 的 2.5mol/L 氢氧化钠溶液直接通入直径 6cm、高度 100cm 的筛板式鼓泡塔中, 按吸收的常规操作方法使 CO_2 充分吸收。得到浓度为 1.20mol/L 的碳酸钠溶液 2.28L, 浓缩后得到 3.9mol/L 的碳酸钠溶液 0.70L。

[0152] 步骤 1) 沉淀置换反应：

[0153] 在中和步骤得到的柠檬酸锌固体 831g 中加入 1.62L 水, 适当搅拌, 使其成为悬浊液, 将制备碳酸钠步骤得到的 3.9mol/L 的碳酸钠溶液 0.56L 加入柠檬酸锌的悬浊液中, 保持搅拌使其反应完全; 过滤得到碳酸锌固体 270g 和柠檬酸浓度 260g/L 的含柠檬酸钠的溶液 2.1L。

[0154] 步骤 2) 双极膜电渗析：

[0155] 双极膜电渗析器同实施例 1 的步骤 2)。将步骤 1) 得到的含柠檬酸钠的溶液 2.0L 通入双极膜电渗析器的盐室; 碱室初始液为 2.5L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液; 两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0156] 操作过程中控制电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 各隔室内液体流动线速度 $3\text{cm}/\text{s}$, 各室料液温度 30°C 。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到 $9.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 280g/L 的柠檬酸约 1.8L, 在碱室中得到浓度约 2.7mol/L 的氢氧化钠溶液 2.9L。

[0157] 实施例 10

[0158] 中和步骤：

[0159] 取中粮生物化学(安徽)股份有限公司柠檬酸车间的过滤除菌的柠檬酸发酵清液 6.0L, 浓缩一倍, 得到含柠檬酸浓度为 250g/L 的发酵浓缩液 3.0L, 置于中和反应容器中, 加入含碳酸镁 492g 的悬浊液, 按常规方法进行柠檬酸的中和至终点并使柠檬酸镁充分沉淀出来, 过滤得到柠檬酸镁固体, 其含有柠檬酸镁的重量约 615g。

[0160] 步骤 1) 沉淀置换反应：

[0161] 在中和步骤得到的柠檬酸镁固体 580g 中加入 1.62L 水, 适当搅拌, 使其成为悬浊液, 将 185g 碳酸铵固体加入柠檬酸镁的悬浊液中, 保持搅拌使其反应完全; 过滤得到碳酸镁固体 160g 和柠檬酸浓度 320g/L 的含柠檬酸铵的溶液 1.5L。

[0162] 步骤 2) 双极膜电渗析：

[0163] 双极膜电渗析器同实施例 1 的步骤 2)。将步骤 1) 得到的含柠檬酸铵的溶液 1.50L 通入双极膜电渗析器的盐室; 碱室初始液为 1L 0.05mol/L 氢氧化钠溶液; 两极室液均为 1L 0.25mol/L 的硫酸钠溶液。

[0164] 操作过程中控制电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 各隔室内液体流动线速度 $3\text{cm}/\text{s}$, 各室料液温度 30°C 。碱室料缸中通入空气, 将再生的氨用空气吹出, 吹气量为 1.0 升 / 分钟, 吹出的含氨空气的氨的质量分数为 12%。每隔 10 分钟测定盐室中料液的电导值。当电导值下降到

7.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时停止电渗析操作。在盐室中得到浓度约为 340g/L 的柠檬酸约 1.4L, 将从碱室吹出的含氨空气通入放在 -70°C 冰箱的蛇管中, 在出口端得到液氨约 120g。

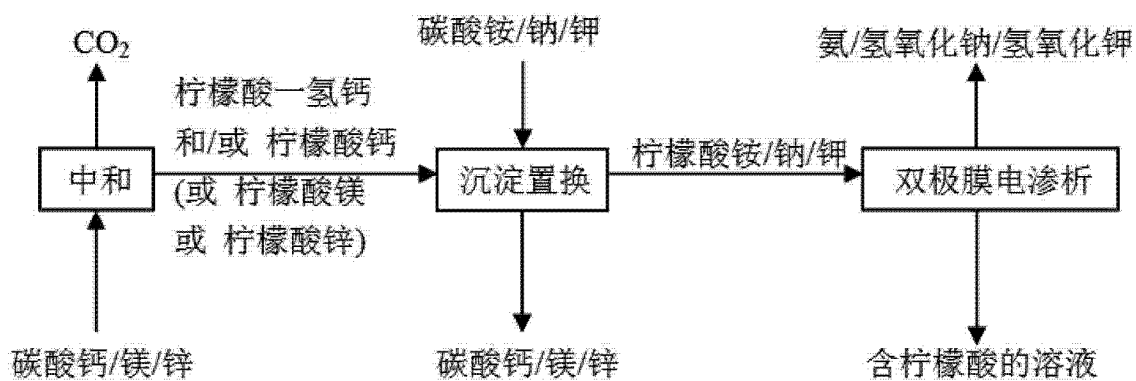


图 1

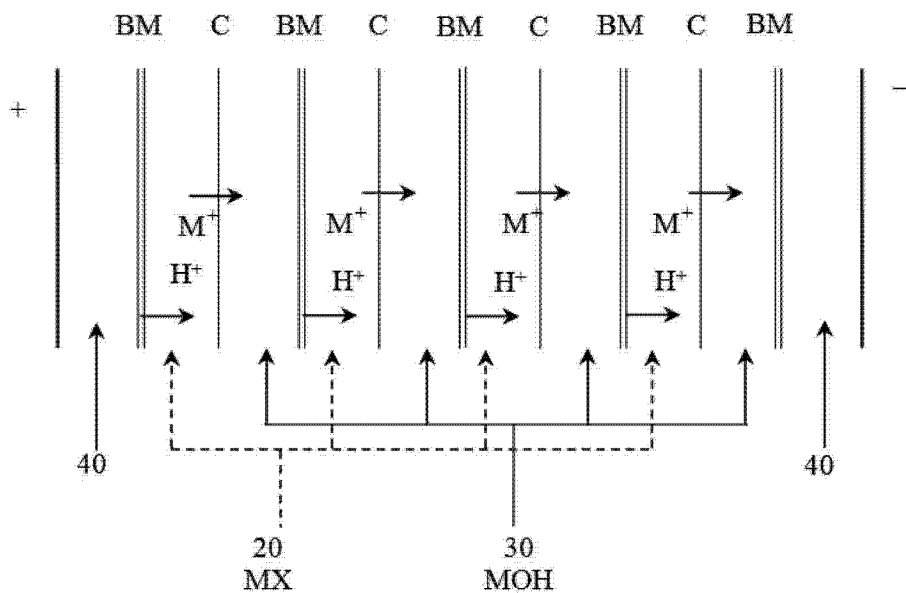


图 2

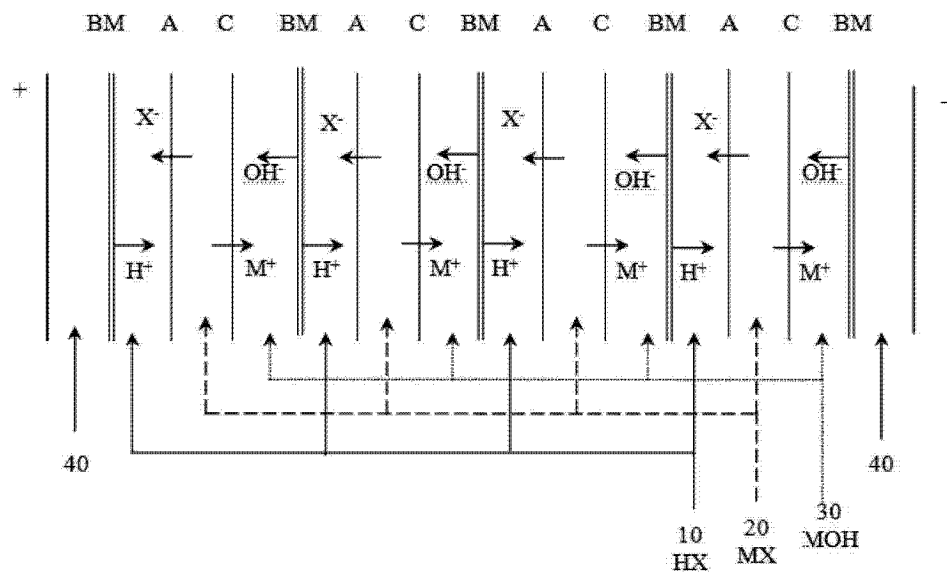


图 3

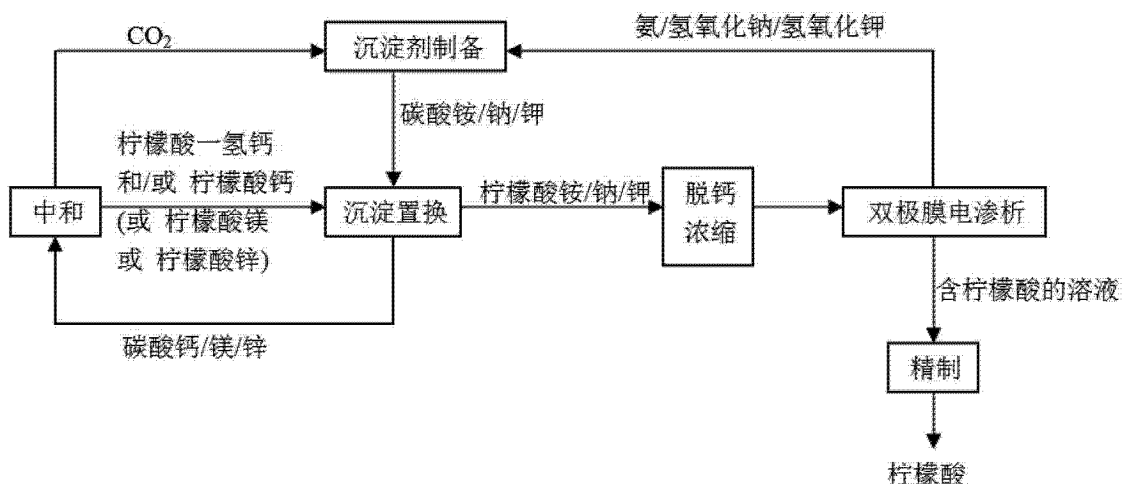


图 4