

# H 酸有机废水的资源化处理工艺研究

徐 瑾<sup>1,2</sup>, 徐 枫<sup>2</sup>, 李梅彤<sup>2</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津理工大学 环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

**摘 要:** H 酸废水具有色度和 COD 浓度高、酸性强、生物毒性大等特点, 是典型的难降解有机废水, 传统的处理方法均存在处理成本高、易产生二次污染等问题。为此, 提出了一种 H 酸废水资源化处理工艺, 包括溶析结晶生成结晶硫酸钠、溶剂回收工段实现废酸循环利用、通过高温沸腾氧化系统生成成品硫酸钠并实现尾气的达标处理。实际应用表明, H 酸废水经溶析结晶、高温氧化及循环利用后将产生硫酸钠等资源化产品, 且处理成本接近于零, 具有极大的经济和环境效益。

**关键词:** H 酸废水; 资源化处理工艺; 溶析结晶; 循环利用; 高温氧化

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)15-0092-03

## Resource Recovery Treatment of H-acid Organic Wastewater

XU Jin<sup>1,2</sup>, XU Feng<sup>2</sup>, LI Mei-tong<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** With the characteristics of high color and COD concentration, strong acidity, and high biological toxicity, H-acid wastewater is a typical refractory organic wastewater, and the traditional treatment methods have the difficulties of high cost and secondary pollution. A resource recovery treatment process for H-acid wastewater was proposed, which mainly included anti-solvent crystallization, recycling of the waste acid in the solvent recovery phase, and production of the finished sodium sulfate through a high temperature boiling oxidation system. The exhaust gas complied with the standard. Applications showed that after anti-solvent crystallization, high temperature oxidation, and recycling of H-acid wastewater, resource products such as sodium sulfate were produced, and the treatment cost was close to zero, which demonstrated great economic and environmental benefits.

**Key words:** H-acid wastewater; resource recovery treatment process; anti-solvent crystallization; recycling; high temperature oxidation

H 酸是一种重要的染料中间体, 主要用于生产染料、变色酸等产品, 亦可用于生产药物<sup>[1]</sup>。H 酸生产废水是指在生产 H 酸的过程中, 经酸析和过滤

工序产生的大量 H 酸结晶母液废水<sup>[2]</sup>, 其具有色度高、酸性强、COD 浓度高、生物毒性大等特点<sup>[3]</sup>, 其稳定的化学结构, 使得普通的氧化及生物处理技术

基金项目: 教育部人文社会科学研究规划基金资助项目(18YJA630121); 天津市教委重大项目(2018JWZD33); 天津市重点研发计划成果转化接力支持项目(18YFJLCG00140); 水利工程仿真与安全国家重点实验室开放基金资助项目(HESS-1701); 天津市科技重大专项与工程项目(18ZXSZSF00090)

难以做到资源化及无害化处理<sup>[4]</sup>。H酸废水中COD浓度可达20~50 g/L, pH值为2左右, 主要有有机成分为H酸、T酸及其他萘系有机物, 废水中的硫酸钠浓度处于过饱和状态。目前, 国内外常见的H酸废水处理有吸附法、混凝法、萃取法、高级氧化法、生物处理法等, 但均存在处理成本高、处理效果不佳、产生大量有机物废渣等问题。H酸废水作为高含盐有机废水若未经严格处理而暴露于环境体系中, 必将造成环境污染。此外, H酸废水中含有一定量的硫酸钠和硫酸铵, 回收再利用价值巨大。因此, 研发工艺简单、经济有效的H酸废水资源化处理技术具有重要的现实意义。

## 1 工程概况

某企业的H酸废水产生量为300 m<sup>3</sup>/d, 其硫酸钠含量为15%、COD浓度为25 g/L、游离硫酸含量为1.0%。该项目需将H酸废水的COD浓度降至200 mg/L以内, 综合处理成本降至100元/m<sup>3</sup>以下。经过深入研究, 基于资源化处理的思路, 设计采用溶析结晶的方法, 即将有机物和硫酸钠结晶析出, 并将H酸废水中的废酸回用于H酸生产, 在沸腾式高温氧化装置内将硫酸钠中含有的大量有机物分解从而得到硫酸钠成品, 同时利用有机物分解释放的大量热值作为辅助热源。工艺流程见图1。

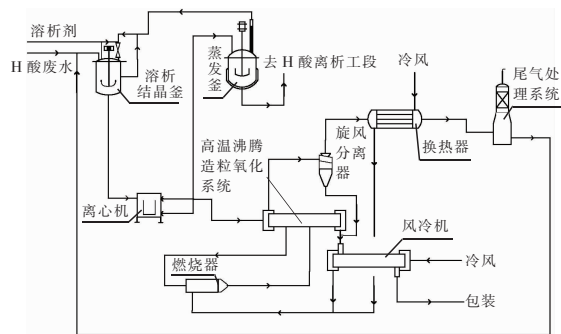


图1 工艺流程

Fig.1 Flow chart of process

### ① 溶析结晶工序

首先, 在温度为35~80℃条件下, 在进入溶析釜中的H酸废水中加入10%~40%的溶析结晶溶剂, 等待20~60 min后, 将结晶析出后的硫酸钠晶体送入工序③高温沸腾造粒氧化装置中, 剩余废酸进入到工序②的废酸回用装置做进一步处理。循环加料装置可以使固液分离、硫酸钠的结晶效果更明显, 从而达到高比例低成本结晶。溶析结晶工艺解

决了H酸废水浓缩时能耗高的难题。

### ② 废酸回用工序

将来自工序①的含有大量溶剂和硫酸、少量硫酸钠和少量H酸及其他有机成分的废酸溶液放至蒸发釜进行溶剂回收, 将回收得到的溶剂返回至工序①进行重复利用, 并将剩余的0.3%~3%的废酸溶液返回至H酸生产系统的离析工段从而减少生产H酸时硫酸的加入量。

### ③ 高温沸腾氧化工序

经工序①结晶生成的硫酸钠中含有大量有机物和少量水分, 在400~800℃条件下, 将结晶硫酸钠输送到高温沸腾造粒氧化装置中, 经沸腾造粒氧化10~200 s后可彻底分解有机物, 出料硫酸钠; 此后经过风冷降温后去包装; 以物料换热风用作高温氧化系统的助燃风, 在回收热量的同时可冷却物料; 此工序产生的尾气经15%的氢氧化钠溶液吸收后可达标排放, 同时吸收液可并入工序②。整个高温氧化系统的能耗主要是依靠有机物分解产生的热量, 系统的新增热能消耗接近于零。

## 2 主要设备及参数

该工艺涉及的主要设备及参数如下:

① 溶析结晶釜。型号DTB, 适用于晶体在母液中沉降速度>3 mm/s的结晶过程, 设备直径为6.2 m。

② 离心机。最高转速为16 500 r/min, 最大相对离心力为18 110g, 转速精度≤20 r/min, 定时范围为1~999 min, 噪音≤60 dB, 采用钢制结构, 不锈钢离心腔, 质量为25 kg, 电源采用220 V、50 Hz交流电, 外形尺寸为330 mm×390 mm×325 mm。

③ 蒸发釜。容积为100 L, 搅拌转速为80 r/min, 质量为216 kg, 结构类型为闭式, 材质为SUS304、SUS316L等不锈钢材料。

④ 旋风分离器。MT/迈特, 型号为ZCQF120/1, 立式结构, 额定流量为2~400 m<sup>3</sup>/min, 工作压力为1~1.6 MPa, 主体材质为Q235/304, 适用温度<200℃, 进口气管公称直径为150 mm, 处理量为120 m<sup>3</sup>/min, 外形尺寸为990 mm×426 mm×700 mm, 排污口尺寸为580 mm。

⑤ 风冷机。DONGXING东星牌, 型号dx-170wd, 结构类型为螺杆式, 输入功率为90 kW, 外形尺寸为1 880 mm×1 600 mm×1 900 mm, 质量为1 700 kg。

### 3 工艺运行效果及成本分析

依据 H 酸废水的处理步骤,设置两种不同工况检验上述工艺的资源化处理效果,工况设置情况见表 1。可以看出,该 H 酸废水处理工艺于所设置工况下均可达到良好的处理效果,达到了预期要求。

表 1 运行效果分析

Tab. 1 Analysis of operational effect

项 目	设置对象	工况 1	工况 2
溶析结晶工序	温度/℃	35	45
	溶析结晶溶剂	40% 乙醇	30% 甲醇
	放置时间/min	20	60
废酸回用工序	蒸发釜温度/℃	70	60
	H 酸离析工段的废酸浓度/%	0.5	1.0
	H 酸离析工段的硫酸减少量/%	1.5	2.2
高温沸腾氧化工序	温度/℃	700	800
	沸腾造粒氧化时间/s	140	120
	有机物分解率/%	99.98	99.97
	吸收尾气的 NaOH 浓度/%	15	15

传统处理工艺与该项目所用工艺的对比结果见表 2。可知,该项目所用工艺在处理典型 H 酸有机废水时,将产生诸如硫酸钠等资源化产品,合计处理成本接近于零,有巨大的技术和经济优势。

表 2 各处理工艺综合对比

Tab. 2 Comprehensive comparison of treatment processes

项 目	萃取法、结晶法	焚烧炉	本项目
处置效果	不彻底	不适用	彻底
特点	大量固体危废需要碱中和	易挂壁、堵塞	工艺简单、成本低
综合成本/(元·m <sup>-3</sup> )	200(未计危废处置费用)	400	0~3.5

### 4 结论

充分考虑 H 酸废水组分以及资源化、无害化利用的理念,利用溶析结晶法使 H 酸废水中硫酸钠和有机物的混合物析出,此过程中产生的大量 H 酸废液可循环利用,避免了废水浓缩时需消耗较大的能量;在高温沸腾造粒氧化系统中,利用有机物分解产生的热量作为反应的辅助热源,可极大减少能源消

耗,同时得到资源化回收利用的成品硫酸钠。该工艺使 H 酸废水的综合处理成本维持在较低水平,可实现低成本、资源化的处理目标且完全满足企业的技术指标要求,处理过程中未产生二次污染,是实现 H 酸有机废水低成本、资源化处置的良好选择。

### 参考文献:

- [1] Liu H H, Chen Q Y, Yu Y, *et al.* Influence of Fenton's reagent doses on the degradation and mineralization of H-acid[J]. J Hazard Mater, 2013, 263 (Part 2): 593 - 599.
- [2] 杨志林,董自斌,王开春,等. 络合萃取法预处理 H 酸废水[J]. 环境科技, 2015, 28(6): 44 - 47.  
Yang Zhilin, Dong Zibin, Wang Kaichun, *et al.* Pretreatment of wastewater containing H acid by complexation extraction[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 28(6): 44 - 47 (in Chinese).
- [3] Beshkar F, Amiri O, Salavati-Niasari M. Novel dendrite-like CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst prepared by a simple route in order to remove of Azo Dye in textile and dyeing wastewater[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(10): 8182 - 8192.
- [4] Noorjahan M, Reddy M P, Kumari V D, *et al.* Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO<sub>2</sub> thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2003, 156(1): 179 - 187.



作者简介:徐瑾(1980 - ),女,天津人,博士,副教授,研究方向为水资源系统优化与决策。

E-mail: xujinbox@163.com

收稿日期:2019-02-12