

零排放技术处理铵法磷酸铁生产废水的应用

李玉睿¹ 潘美玲¹

1.中车产业投资有限公司

DOI: 10.12238/jpm.v6i6.8145

[摘要] 磷酸铁作为磷酸铁锂电池正极材料的前驱体,其生产过程中产生的废水具有pH低、盐含量高、氨氮高、总磷高等特点,若直接排放将对环境造成严重污染。本文针对磷酸铁生产项目产生的废水,介绍了采用零排放技术处理铵法磷酸铁生产废水的应用案例,通过“预处理+膜浓缩+蒸发结晶”的工艺路线,实现了废水的资源化利用和零排放。项目不仅使处理后的纯水满足生产回用水质要求,还成功回收了钙镁磷肥、硫酸铵和磷酸二氢铵等副产品,达到了良好的经济效益和环境效益。

[关键词] 铵法工艺,磷酸铁废水,零排放技术,膜浓缩,蒸发结晶,资源化回用

Application of zero-discharge technology to treat wastewater from ammonium iron phosphate production

LI Yurui¹ Pan Meiling¹

1.CRRC Industrial Investment Co., Ltd.

[Abstract] As the precursor of the cathode material of lithium iron phosphate battery, the wastewater generated in the production process of iron phosphate has the characteristics of low pH, high salt content, high ammonia nitrogen, high total phosphorus, etc., and will cause serious pollution to the environment if it is directly discharged. In this paper, the application case of treating ammonium iron phosphate production wastewater by zero discharge technology is introduced, and the resource utilization and zero discharge of wastewater are realized through the process route of "pretreatment, membrane concentration, evaporation and crystallization". The project not only made the treated pure water meet the water quality requirements for production and reuse, but also successfully recovered by-products such as calcium, magnesium and phosphate fertilizers, ammonium sulfate and ammonium dihydrogen phosphate, achieving good economic and environmental benefits.

[Key words] Ammonium process, iron phosphate wastewater, zero discharge technology, membrane concentration, evaporation crystallization, resource reuse

为完成2030年“碳达峰”目标,我国积极鼓励发展新能源产业,其中电动汽车更是受政府大力扶持。锂电池由于其能量密度高、低成本、循环寿命长等优点,成为汽车动力源[1]。磷酸铁锂正极材料具有原料来源广、价格低、比容量高、放电稳定、安全性高等优点,从而成为锂电池的主要产品。磷酸铁是磷酸铁锂电池正极材料的前驱体,以高品质的磷酸铁为原料,可制备高性能磷酸铁锂材料。目前磷酸铁生产主要方法为铵法和钠法,其中铵法主要由硫酸亚铁和磷酸一铵相互反应生成,生产过程中会产生大量的母液和漂洗废水,这些废水具有:pH低、盐含量高、氨氮高、总磷高的特点,若处理不当直接排放到环境中极易造成水体富营养化,且带来资源浪费,其废水的资源化回用成为行业研究热点之一。

1 项目基本情况

本项目废水来源于四川某10万吨/a磷酸铁项目,该项目

按照5万吨/a×2套进行规划设计,分阶段实施,第一阶段实施5万吨/a磷酸铁,设计1套废水处理装置,以下为单套5万吨/a磷酸铁废水的技术条件。

1.1 废水水质水量

生产废水主要含有压滤母液、洗涤废水等,主要污染物为氨氮、硫酸盐、重金属离子、氟离子、磷酸盐等,母液与洗水废水主要污染因子相同,但母液的污染物浓度远远高于洗水废水。具体水质:

1) 漂洗水PH值2.2~2.5,废水中主要阳离子为铵盐,同时废水中存在Ca²⁺、Mg²⁺、Fe、Mn²⁺等金属离子;废水中主要阴离子为硫酸根、磷酸根,氯离子含量低。

2) 母液PH值1.5~2.0,废水中离子组成比例与漂洗水接近,但离子浓度更高。

工程设计处理能力:洗水450m³/h,母液85m³/h。

1.2 处理要求

本项目为废水零排放项目,废水经过处理后全部用于生产回用,水质满足纯水水质要求。同时在预处理阶段产生的钙镁磷肥、蒸发结晶阶段产生的硫酸铵和磷酸二氢铵满足国家或行业标准作为资源回用。

1) 产水纯水水质要求: pH值 6~7, 电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$

2) 蒸发结晶产品品质: 硫酸铵(含量 $\geq 98\%$ 、水分 $< 2\%$)满足《工业级硫酸铵》HG/T 5744-2020标准,磷酸二氢铵(含量 $\geq 90\%$ 、水分 $< 5\%$)满足《工业磷酸二氢铵》HG/T 4133-2010标准III类。

3) 钙镁磷肥: 污泥经过烘干处理后干基满足《钙镁磷肥》标准 GB/T 20412-2006 中合格品标准。

1.3 处理工艺

废水处理工艺流程主要包括: 预处理系统、反渗透膜浓缩及纯化回用系统、蒸发结晶系统、药剂投加系统及公共辅助系统等。其中, 预处理目的在于去除废水中的重金属及杂质, 绝大多数选用沉淀法, 沉淀法通常是向废水系统中加入指定的药剂, 使其与杂质离子反应生成沉淀, 以达到固液分离的效果, 所得清液经处理后可实现循环使用[2]。

1.3.1 工艺流程说明

1) 预处理流程:

漂洗水处理: 调节池缓冲后投加氨水调 pH 至 8~9, 使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe 、 Mn^{2+} 形成絮体沉淀, 经斜管沉淀分离污泥; 上清液通过多介质过滤器、超滤膜精密过滤后进入反渗透系统。

母液两级处理: 一级调节 pH 至 5~6 去除铁离子, 板框压滤后二次调 pH 至 8~9 沉淀 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} , 过滤流程与漂洗水一致。污泥均经高压板框压滤, 滤液回用。

2) 膜浓缩与纯化:

预处理后漂洗水经一级反渗透浓缩, 浓水与母液混合进入二级反渗透, 三级反渗透浓盐水 ($\text{TDS} \geq 160000\text{ppm}$) 进入 MVR 蒸发。二级、三级产水与 MVR 冷凝水经两级纯化反渗透脱盐, 产水电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 回用, 浓水循环处理。系统配置能量回收装置降低能耗。

3) 蒸发结晶与资源化:

浓缩液经三效蒸发(降膜蒸发+强制循环)生成晶浆, 离心分离硫酸铵、磷酸二氢铵结晶盐; 高浓母液干燥处理。超滤、反渗透及 MVR 产水均回用, 污泥脱水后安全处置, 钙镁磷肥等副产品回收利用。

1.3.2 预处理系统配置

1.3.2.1 母液一级反应池配置参数

材 质: 钢砼, 内衬玻璃钢防腐

处 理 量: $110 \text{ m}^3/\text{h}$ 座

有效容积: 180 m^3

数 量: 1 座

1.3.2.2 母液二级反应池配置参数

材 质: 钢砼, 内衬玻璃钢防腐

处 理 量: $110 \text{ m}^3/\text{h}$ 座

有效容积: 700 m^3

数 量: 1 座

1.3.2.3 漂洗水反应沉淀池配置参数

材 质: 钢砼, 内衬玻璃钢防腐

处 理 量: $700 \text{ m}^3/\text{h}$ 座

数 量: 4 座

1.3.2.4 母液超滤膜系统配置参数

膜 材 质: PVDF

净 通 量: 37LMH

产 水 率: 90%

膜组数量: 4 组

1.3.2.5 漂洗水超滤膜系统配置参数

膜 材 质: PVDF

净 通 量: 40LMH

产 水 率: 90%

膜组数量: 4 组

1.3.3 膜浓缩系统配置

1.3.3.1 一级浓缩反渗透系统配置参数

膜 材 质: 聚酰胺复合膜

净 通 量: 18LMH

产 水 率: 70%

膜组数量: 4 组

1.3.3.2 二级纯化反渗透系统配置参数

膜 材 质: 聚酰胺复合膜

净 通 量: 28LMH

产 水 率: 85%

膜组数量: 4 组

1.3.3.3 二级浓缩反渗透系统配置参数

膜 材 质: 聚酰胺复合膜

净 通 量: 13LMH

产 水 率: 50%

膜组数量: 4 组

1.3.3.4 一级纯化反渗透系统配置参数

膜 材 质: 聚酰胺复合膜

净 通 量: 33LMH

产 水 率: 80%

膜组数量: 3 组

1.3.3.5 三级浓缩反渗透系统配置参数

膜材质: 聚酰胺复合膜

净通量: 10LMH

产水率: 30%

膜组数量: 3 组

1.3.3.6 二级浓缩反渗透能量回收装置配置参数

效 率: 96%

单台流量: $40 \text{ m}^3/\text{h}$

- 数量：4台
配置方式：每个膜堆 1 台
- 1.3.3.7 三级浓缩反渗透能量回收装置配置参数
效率：96%
单台流量：40m³/h
数量：3台
配置方式：每个膜堆 1 台
- 1.3.3.8 一级 RO 反渗透高压泵配置参数
功率：200kW
流量：175m³/h
扬程：280 米
数量：4 台
- 1.3.3.9 终端 RO 反渗透高压泵配置参数
功率：75kW
流量：220m³/h
扬程：85 米
数量：4 台
- 1.3.3.10 浓水 RO 反渗透高压泵配置参数
功率：132kW
流量：39m³/h
扬程：580 米
数量：4 台
- 1.3.3.11 浓水二级 RO 反渗透高压泵配置参数
功率：55kW
流量：106m³/h
扬程：100 米
数量：3 台
- 1.3.3.12 提浓 RO 反渗透高压泵配置参数
功率：55kW
流量：13m³/h
扬程：1000 米
数量：4 台
- 1.3.4 蒸发结晶系统配置
- 1.3.4.1 一效降膜换热器配置参数
换热面积：1250m²
材质（换热管/壳体）：2205/304
数量：1 台
- 1.3.4.2 二效降膜换热器配置参数
换热面积：1250m²
材质（换热管/壳体）：2205/316L
数量：1 台
- 1.3.4.3 三效强制循环换热器配置参数
换热面积：855m²
材质（换热管/壳体）：2205/316L
数量：2 台
- 1.3.4.4 一效降膜分离器配置参数
材质：2205
数量：1 台
- 1.3.4.5 二效降膜分离器配置参数
材质：2205
数量：1 台
- 1.3.4.6 三效强制循环分离器配置参数
材质：2205
数量：2 台
- 1.3.4.7 稠厚器配置参数
材质：2205
数量：1 台
容积：25m³
- 1.3.4.8 母液罐配置参数
材质：2205
数量：1 台
容积：15m³
- 1.3.4.9 闪蒸冷凝器配置参数
换热面积：380m²
尺寸（直径/直筒段）：Φ1200/5600mm
材质：316L
数量：1 台
- 1.3.4.10 闪蒸结晶器配置参数
有效存液容积：55m³
尺寸（直径/直筒段）：Φ3800/4500mm
材质：2205
数量：1 台
- 1.3.4.11 闪蒸稠厚器配置参数
材质：2205
数量：1 台
容积：2m³
- 1.3.4.12 闪蒸母液罐配置参数
材质：2205
数量：1 台
容积：1.8m³
- 1.3.4.13 离心蒸汽压缩机 1#配置参数
过气量：43000 kg/h
材质（叶轮/蜗壳）：TC4/316L
数量：1 台
进口温度：90℃
温升：13℃
电机形式：变频控制
- 1.3.4.14 离心蒸汽压缩机 2#配置参数
过气量：16000kg/h
材质（叶轮/蜗壳）：TC4/316L
数量：1 台
进口温度：90℃