

浅谈磷酸铁行业生产废水“零排放”处理工艺研究

武成桢¹, 武成旺², 张明霞^{1*}

¹甘肃泽通新能源材料有限公司, 甘肃 白银

²甘肃东方钛业有限公司, 甘肃 白银

收稿日期: 2024年5月27日; 录用日期: 2024年6月27日; 发布日期: 2024年7月4日

摘要

对于新能源材料需求量大, 环保要求高。磷酸铁母液及洗水为高盐废水, 处理工艺为预处理 - 膜处理 - MVR 处理相结合, 达到废水零排放的目的。预处理先将废水中的重金属离子及损坏膜件的物质通过化学沉淀法除去, 膜处理将溶解盐类、胶体、微生物、有机物除去, 处理后的水可达到生产用水级别, MVR蒸发脱盐获得高纯度的硫酸铵, 冷却液再进行循环处理, 达到废水零排放的目的。上述工艺结合后, 可达到处理量高、低能耗及低投资、低运行成本的目的。

关键词

磷酸铁, 废水, 预处理

Research on “Zero Discharge” Treatment Technology of Production Wastewater of Iron Phosphate Industry

Chengzhen Wu¹, Chengwang Wu², Mningxia Zhang^{1*}

¹Gansu Zetong New Energy Materials Co., Ltd., Baiyin Gansu

²Gansu Orient Titanium Industry Co., Ltd., Baiyin Gansu

Received: May 27th, 2024; accepted: Jun. 27th, 2024; published: Jul. 4th, 2024

Abstract

The demand for new energy materials is large, and the environmental protection requirements

*通讯作者。

文章引用: 武成桢, 武成旺, 张明霞. 浅谈磷酸铁行业生产废水“零排放”处理工艺研究[J]. 水污染及处理, 2024, 12(3): 23-27. DOI: 10.12677/wpt.2024.123004

are high. The mother liquor and wash water of iron phosphate are high salt wastewater, and the treatment process is the combination of pretreatment, membrane treatment and MVR treatment, so as to achieve the purpose of zero discharge of wastewater. Now the heavy metal ions in the wastewater and the substances that damage the membrane parts are removed by chemical precipitation method, the membrane treatment will remove dissolved salts, colloids, microorganisms and organic matter, and the treated water can reach the level of production water, MVR evaporation and desalting to obtain high-purity ammonium sulfate, and the coolant is recycled to achieve the purpose of zero discharge of wastewater. The combination of the above processes can achieve the purpose of high processing capacity, low energy consumption, low investment and low operating cost.

Keywords

Iron Phosphate, Wastewater, Pretreatment

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

化石燃料过度使用使全球气候变暖,我国在2020年率先提出“双碳”目标。为完成2023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。锂离子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]。其中磷酸铁锂电池更是由于其安全性及低成本等优点,逐渐占据市场优势,也带动了磷酸铁的市场需求。根据则言咨询统计,磷酸铁产量在近五年内,从78,200吨已增长至1,371,180吨,其中钠法工艺占比15.75%,氨法工艺占比14.8%,铁法工艺占比69.46%。铁法工艺主要通过铁盐或铁粉作为铁源,制备磷酸铁。其中铁盐制备方法先经过溶解,再加入磷盐溶液与氧化剂,得到磷酸铁浆料,再经过洗涤与煅烧得到正磷酸铁。

铁法由于其成本低,占据69%的份额,根据工艺差异又可分为一步法与二步法,但其所用原料相似,母液与洗水所含杂质相似。其中一步法每生产一吨磷酸铁可产生9.3吨母液,35.3吨洗水;二步法每生产一吨磷酸铁可产生17.04吨母液,44吨洗水。

目前磷酸铁废水处理工艺中,主流以氢氧化钠为处理剂,副产物为硫酸钠,加入的氢氧根离子,再经过通氨气,转化为浓氨水。本工艺相对于主流工艺,可节省氨回收工艺环节,降低生产成本。

根据本文工艺,将母液与洗水处理后,得到符合《工业级硫酸铵》标准(HG/T 5744-2020)的硫酸铵,符合《工业磷酸二氢铵》标准(HG/T 4133-2010)磷酸二氢铵,符合《钙镁磷肥》标准(GB 20412-2006)的钙镁磷肥,纯水电导率 $\leq 10 \mu\text{s}/\text{cm}$,pH范围在6~7内。

2. 工艺概述

Table 1. The quality of mother solution and washing water

表 1. 母液与洗水水质

母液	指标	单位	洗水	指标	单位
氨氮含量	6.18	g/L	氨氮含量	0.751	g/L
磷酸根	6.05	g/L	磷酸根	0.731	g/L

续表

硫酸根	0.44	mol/L	硫酸根	0.054	mol/L
Fe^{3+}	50	mg/L	铁离子	5	mg/L
F^-	67	mg/L	F^-	7	mg/L
Ca^{2+}	30	mg/L	Ca^{2+}	5	mg/L
Mg^{2+}	800	mg/L	Mg^{2+}	150	mg/L
Mn^{2+}	120	mg/L	Mn^{2+}	30	mg/L

母液与洗水所含杂质数量不同, 其处理工艺有差异, 下表为某家磷酸铁企业所提供的废水水质表(见表 1), 由表中数据得出, 母液中氨氮含量、硫酸根离子, 磷酸根离子均较洗水大一个数量级, 母液处理后废水可通过洗水工艺转变为纯水, 固体经 MVR 系统可得到铵盐。洗水的处理工艺主要通过膜处理技术, 首先经过高效结晶池得到钙镁磷肥, 再通过膜处理技术得到纯水。整个过程实现废水“零排放”。

经过本工艺处理, 水质标准可达到生产用水标准, 其中电导率 $\leq 10 \mu\text{s}/\text{cm}$, pH 达到 6~7, 各金属离子均小于 0.5 ppm。

3. 工艺流程

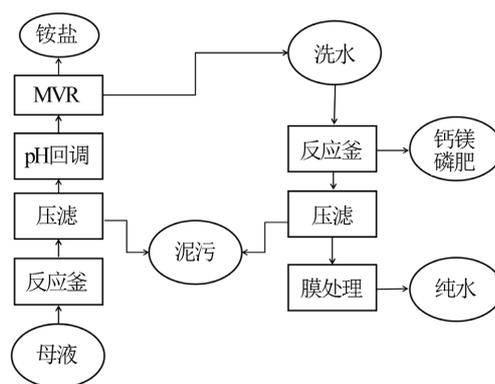


Figure 1. Process diagram of mother solution and wastewater treatment

图 1. 母液与废水处理工艺图

由于母液中各离子浓度均高于洗水浓度, 且铵根离子、磷酸根离子、硫酸根离子较高, 在处理时较为复杂。母液经多重沉淀, 过滤除去大多数金属离子, 极易溶于水的铵盐经 MVR 处理, 得可市售的铵盐。母液处理后所产生的废水, 与洗水进行相同的处理步骤, 重点在于反渗透膜处理。图 1 为母液与废水处理工艺图, 将母液与洗水分别处理, 依据处理特点可将废水工艺流程可归为预处理→反渗透膜处理→MVR 处理。

3.1. 预处理

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]。废水中的阳离子经过化学沉淀, 过滤除去, 阴离子转化为易溶于水的盐, 经后续浓缩处理得到相对应的盐。其中石灰法就是通过向废水中加入石灰, 但其造成泥污量增大, 固废处理复杂。李雅[3]通过对石灰法改进, 分布沉淀出废水中的氮磷。首先将硫酸铁投入废水中, 通过 Fe^{3+} 的络合作用, 形成磷

酸铁,达到回收磷的目的,再通过加入氢氧化钙,达到除硫酸根的目的。朱四琛[4]在研究中提出用 MAP 结晶法与絮凝剂联用,达到废水除氮磷的目的,在最优的工艺条件下,氮的去除率可达到 74%,磷的去除率可达到 98%。

目前生产经营单位会优先考虑资源循环利用的废水处理工艺,以昆山三一环保[5]提出的废水处理工艺为主,在预处理中通过加入氨水,使绝大多数金属离子沉降,过滤,其中铵盐易溶于水,经后续处理得到硫酸铵、磷酸铵盐。上述工艺所用氨水量较大,李伟[6]通过分布调节体系 pH,从而降低氨水用量,具体的工艺为:先调节 pH 至 3.0,上清液再通过加双氧水与氨水,先调节 pH 至 8.0~9.0,再经过除硫系统,最后进行钙回收。

3.2. 反渗透膜处理

膜是一种模拟生物半透膜制成的具有一定特性的人工半透膜,是反渗透技术的核心构件。反渗透技术原理是在高于溶液渗透压的作用下,依据其他物质不能透过半透膜而将这些物质和水分离开来。反渗透膜的膜孔径非常小,因此能够有效地去除水中的溶解盐类、胶体、微生物、有机物等。系统具有水质好、耗能低、无污染、工艺简单、操作简便等优点。磷酸铁废水中,在预处理前段除去重金属离子,进入反渗透膜处理系统的废水中含有硫酸根离子、磷酸根离子及预处理的阳离子。郭举[7]利用海水淡水膜对磷酸铁废水进行处理,在废水进水质量分数为、pH、温度及操作压力达到一定条件,并控制产水率为 75%的条件下,处理后淡水中铵根离子浓度降为 61.22 mg/k、硫酸根离子浓度降为 147.63 mg/kg、盐浓度降为 0.02%,盐脱除率达到 96.15%,脱盐水可循环利用。刘茂举[8]在研究中提出,在 pH = 6.5 的条件下,截留率、膜通量和产水率最高,此外还制备出较高的硫酸钙晶须。

3.3. MVR 蒸发结晶

溶液在一个降膜蒸发器里,通过物料循环泵在加热管内循环。初始蒸汽用新鲜蒸汽在管外给热,将溶液加热沸腾产生二次汽,产生的二次汽由涡轮增压风机吸入,经增压后,二次汽温度提高,作为加热热源进入加热室循环蒸发。正常启动后,涡轮压缩机将二次蒸汽吸入,经增压后变为加热蒸汽,进行循环蒸发[9]-[13]。MVR 蒸发结晶不仅能耗低,其所用设备占地面积较小,更适合于工业化生产。孙钦玺[14]通过对不同蒸发技术做出了经济对比得出,MVR 技术能够对系统内产生的二次蒸汽的潜热进行充分的利用,达到节能效果。以预处理加氨水为例,经过膜处理后,溶液内为易溶于水的铵盐[15]-[17],经 MVR 蒸发结晶出大部分合格的硫酸铵产品去干燥打包,浓缩母液继续蒸发浓缩出硫酸铵、磷酸铵杂盐,浓缩母液去后续闪蒸结晶工序,在闪蒸降温下,物料结晶析出磷酸铵,少部分母液外排至后段母液处理系统产出杂盐[18][19]。

4. 结论

基于磷酸铁废水特性,各生产单位优先选用资源循环利用的废水处理工艺,以预处理→反渗透膜处理→MVR 处理为主流工艺。这种废水处理相结合的工艺在于:

- 1) 经济性好。添加的沉淀剂为氨水,经济实惠,其次 MVR 为低能耗,整体投入少。
- 2) 废水回收率高。
- 3) 阴离子回收率可达 98%以上,转化为农用肥料。

磷酸铁废水零排放是我们要求,无废排除才是我们的目的,在废水处理的过程中,仍需我们继续努力。

参考文献

- [1] 邵世平,赵素琴,解玉龙. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 研究进展[J]. 化学研究, 2023, 34(6): 549-560.

- [2] 王君婷, 马航, 查坐统, 万邦隆, 张振环. 磷酸铁工业废水处理工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(6): 26-33. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2023-0330>
- [3] 李雅, 刘晨明, 刘凤梅, 等. 分步沉淀去除磷酸铁生产废水中的磷酸根和硫酸根[J]. 化工环保, 2018, 38(4): 413-418.
- [4] 朱四琛, 周敬梧, 景国勇, 等. MAP 结晶法与絮凝剂联用预处理化工含磷废水[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(4): 11-15.
- [5] 昆山三一环保科技有限公司. 磷酸铁废水处理方法及其系统[P]. 中国专利, CN202111617465.8. 2022-03-01.
- [6] 北京永新环保有限公司. 一种磷酸铁废水预处理方法及预处理系统[P]. 中国专利, CN202310472918.5. 2023-08-15.
- [7] 郭举. 膜分离技术处理磷酸铁生产废水实验研究[J]. 云南化工, 2019, 46(2): 14-17.
- [8] 刘茂举, 龚福忠, 铁云飞, 等. 反渗透膜法处理磷酸铁生产废水的零排放工艺研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(8): 101-105.
- [9] 丁秀华. MVR 技术的工业应用及发展[J]. 广州化工, 2015, 43(9): 41-42, 60.
- [10] 唐华. MVR 技术在硫酸铵蒸发结晶中的应用[J]. 广州化工, 2015, 43(24): 179-180, 211.
- [11] 邹元新, 邓强, 项拓, 等. 反渗透-纳滤组合与 MVR 技术结合提纯工业盐工艺研究[J]. 盐科学与化工, 2023, 52(9): 1-3.
- [12] Wu, C.-S. and Wu, A.-Y. (2001) Modified Vector Rotational CORDIC (MVR-CORDIC) Algorithm and Architecture. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Analog and Digital Signal Processing*, **48**, 548-561. <https://doi.org/10.1109/82.943326>
- [13] 丘淼生, 罗汉华, 李建芳, 等. MVR 技术在换流阀外冷废水处理中的应用[J]. 广东化工, 2023, 50(10): 127-129, 116.
- [14] 孙钦玺. MVR+两效蒸发工艺在硫酸盐溶液浓缩中的应用[J]. 山东化工, 2023, 52(23): 220-222.
- [15] 石晓嵩, 祁锦成. MVR 技术在含盐废水处理领域的应用[J]. 盐科学与化工, 2017, 46(2): 5-8.
- [16] 董守亮. MVR 技术在硫酸铵蒸发工艺中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京工业大学, 2014.
- [17] 李帅旗, 王汉治, 黄冲, 等. 基于 MVR 技术的单级双效蒸发浓缩系统性能分析[J]. 新能源进展, 2018, 6(1): 36-41.
- [18] 刘波, 丛蕾, 范丽华, 等. MVR 技术在高盐废水零排放处理中的应用进展研究[J]. 节能, 2022, 41(6): 23-26.
- [19] 王海, 张峰榛, 王成端, 等. MVR 技术处理高盐废水工艺的模拟与分析[J]. 环境工程, 2015, 33(10): 35-37, 54.