

磷酸铁生产废水处理中不同预处理工艺的对比与资源化利用研究

武成桢^{1*}, 武成旺¹, 李 叶²

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: 2025年6月24日; 录用日期: 2025年7月17日; 发布日期: 2025年7月25日

摘 要

随着磷酸铁在电池材料、催化剂及农业肥料等领域的广泛应用,其生产过程中产生的废水问题日益凸显。“预处理 + 膜浓缩回用 + MVR蒸发结晶”工艺技术路线逐步成为磷酸铁废水处理的主流工艺。预处理作为磷酸铁废水处理的首要环节,对后续处理流程的顺利进行以及整体处理效果起着至关重要的作用。通过预处理,可以有效去除废水中的悬浮物、大部分重金属离子等杂质,为后续深度处理等工序创造良好条件。同时对废水中的水以回用水的形式进行回收,对氨氮以硫酸铵的形式进行回收,对总磷以磷酸一铵的形式进行回收形成资源化回收利用。因此,深入研究不同的预处理工艺,优化工艺参数,对于提高磷酸铁废水处理效率、实现废水达标排放以及资源回收利用具有重要的现实意义,是推动磷酸铁行业可持续发展的关键所在。

关键词

磷酸铁, 废水, 不同预处理, 资源化利用

Study on Comparison and Resource Utilization of Different Pretreatment Processes in Wastewater Treatment of Iron Phosphate Production

Chengzhen Wu^{1*}, Chengwang Wu¹, Ye Li²

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

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

Received: Jun. 24th, 2025; accepted: Jul. 17th, 2025; published: Jul. 25th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 武成桢, 武成旺, 李叶. 磷酸铁生产废水处理中不同预处理工艺的对比与资源化利用研究[J]. 水污染及处理, 2025, 13(3): 95-105. DOI: 10.12677/wpt.2025.133012

Abstract

With the widespread application of lithium iron phosphate in fields such as battery materials, catalysts, and agricultural fertilizers, the issue of wastewater generated during its production has become increasingly prominent. The process technology route of “pre-treatment + membrane concentration recycling + MVR evaporation crystallization” is gradually becoming the mainstream method for treating wastewater from lithium iron phosphate production. Pre-treatment serves as the first critical step in the wastewater treatment process, playing a crucial role in ensuring the smooth progression of subsequent treatment stages and the overall effectiveness of the treatment. Through pre-treatment, suspended solids and most heavy metal ions can be effectively removed, creating favorable conditions for subsequent advanced treatment processes. Additionally, water in the wastewater is recovered as recycled water, ammonia nitrogen is recovered as ammonium sulfate, and total phosphorus is recovered as monoammonium phosphate, achieving resource recovery and utilization. Therefore, in-depth research on different pre-treatment methods and optimization of process parameters are of significant practical importance for improving the efficiency of wastewater treatment from lithium iron phosphate production, achieving compliance with discharge standards, and resource recovery and utilization. This is key to promoting the sustainable development of the lithium iron phosphate industry.

Keywords

Iron Phosphate, Wastewater, Different Pretreatment, Resource Utilization

Copyright © 2025 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

1.1. 研究背景与意义

在当今时代，能源紧缺和环境污染问题已成为全球关注的焦点。随着全球气候变化的加剧以及传统化石能源的逐渐枯竭，开发和利用新能源成为解决能源危机与环境问题的关键举措。在众多新能源技术中，以磷酸铁锂电池为主要产品的新能源行业迅速崛起，展现出巨大的发展潜力。

然而，磷酸铁在生产过程中会产生大量的合成母液和洗水，这些废水含有不同浓度的金属离子、硫酸根离子、磷酸根离子等，属于高盐无机废水。如果这些废水未经有效处理直接排放，不仅会对土壤、水体等生态环境造成严重污染，导致水体富营养化、土壤盐碱化等问题，还会造成资源的浪费。因此，对磷酸铁生产废水进行有效处理并实现零排放，具有重要的现实意义。一方面，研究不同“预处理”工艺处理磷酸铁生产废水，有助于满足环保法规的严格要求，减少废水对环境的污染，保护生态平衡，促进可持续发展。另一方面，通过对废水中的物质进行分级沉降、分离、提浓，实现资源回收利用，不仅可以降低企业的生产成本，还能提高资源的利用效率，实现经济效益与环境效益的双赢。

1.2. 国内外研究现状

国外方面，欧美等发达国家在废水处理技术和环保理念上一直处于领先地位，对磷酸铁生产废水处理技术的研究也较为前沿。他们注重从源头减少废水的产生，并采用先进的膜分离技术、蒸发结晶技术以及生物

处理技术等,实现废水的高效处理与资源回收。例如,一些研究利用反渗透膜和纳滤膜对磷酸铁生产废水进行浓缩和分离,取得了较好的效果,能够有效回收废水中的有价金属和盐分。然而,国外的研究成果往往基于其自身的工业基础和环保标准,在应用到国内时,可能会面临成本过高、技术适应性差等问题。

国内对磷酸铁生产废水处理的研究也在不断深入。随着新能源产业的快速发展,国内学者针对磷酸铁生产废水的特点,提出了多种处理工艺和技术。一些研究通过化学沉淀法去除废水中的金属离子,如采用石灰、碳酸钠等沉淀剂,使金属离子形成沉淀而分离出来。部分研究利用絮凝剂强化沉淀效果,提高废水的处理效率。在膜技术应用方面,国内也取得了一定的进展,采用超滤、反渗透等膜技术对废水进行深度处理,实现了水资源的回用和盐分的浓缩。还有研究探索了将废水处理与资源回收相结合的工艺,如通过蒸发结晶技术从废水中回收硫酸铵、磷酸一铵等有价值的盐类。

尽管国内外在磷酸铁生产废水处理及资源化利用方面取得了不少成果,但仍存在一些不足之处。现有研究中对于不同“预处理”工艺的系统比较和优化研究相对较少,缺乏对各种预处理工艺在实际应用中的可行性、经济性和环境友好性的全面评估。本研究将针对这些不足,深入研究不同“预处理”工艺对磷酸铁生产废水的处理效果,通过对比分析,筛选出最佳的预处理工艺组合,并对后续的膜浓缩回用和蒸发结晶工艺进行优化,以实现废水的零排放和资源的高效回收利用,为磷酸铁生产企业提供更加经济、环保、可行的废水处理解决方案。

1.3. 研究内容与方法

本研究聚焦于磷酸铁生产废水处理,旨在实现废水零排放和资源回收利用,具体研究内容如下。

不同“预处理”工艺研究:深入研究混合预处理工艺和分质预处理工艺,对各工艺中废水调节、金属杂质去除、除氟、过滤等环节的反应条件、药剂用量、设备参数等进行详细探究,分析各环节对废水处理效果的影响。

不同“预处理”工艺对比分析:从处理效果、成本、设备需求、操作难度等多个维度,对混合预处理工艺和分质预处理工艺进行全面、系统的对比分析。对比两种工艺对废水中金属离子、氟离子等污染物的去除率,评估其处理效果的优劣。分析两种工艺在药剂消耗、能源消耗、设备投资和维护等方面的成本差异,判断其经济可行性。研究两种工艺所需的设备类型、数量和占地面积,以及操作过程中的控制难度和稳定性,评估其实际应用的可行性。

废水资源化利用方案研究:对膜浓缩回用和蒸发结晶工艺进行深入研究,优化工艺参数,提高资源回收效率。研究反渗透膜的类型、操作压力、温度等参数对膜浓缩效果和产水水质的影响,确定最佳的膜浓缩工艺条件。探索 MVR 蒸发结晶的操作条件,如蒸发温度、压力、进料速度等,以及分盐工艺中不同盐分的结晶条件和分离方法,实现硫酸铵、磷酸一铵等有价值盐类的高效回收。

在研究方法上,本研究综合运用了多种方法,以确保研究结果的科学性和可靠性。

案例分析法:选取具有代表性的年产 10 万 t 磷酸铁项目生产废水处理案例,对其实际运行数据和处理效果进行详细分析,深入了解不同“预处理”工艺在实际工程中的应用情况和存在的问题。通过对案例的研究,总结经验教训,为后续的工艺优化和改进提供实践依据。

对比分析法:将混合预处理工艺和分质预处理工艺的实验数据和实际案例数据进行对比分析,直观地展示两种工艺的优缺点

2. 磷酸铁废水产水环节与废水处理工艺

2.1. 废水产生环节与水质特征

本文铵法磷酸铁工艺为例,其反应原理基于硫酸亚铁、磷酸一铵与双氧水之间的化学反应。在反应

过程中，硫酸亚铁(FeSO_4)、磷酸一铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和双氧水(H_2O_2)发生如下反应：



通过这一反应，生成磷酸铁沉淀和硫酸，实现了从原料到产品的转化。首先将硫酸亚铁、磷酸一铵和双氧水按一定比例投入反应釜中，在适宜的温度和搅拌条件下进行反应。反应结束后，生成的混合物通过板框压滤机进行固液分离，固体部分即为磷酸铁，而滤液则是含有硫酸铵和硫酸的高浓母液。为提高磷酸铁的纯度，需要对滤饼进行洗涤，去除其中的杂质离子，洗涤过程产生的出水即为一洗水。洗净后的物料与磷酸进行晶化反应，进一步合成磷酸铁浆料，随后再次通过二次板框压滤机进行固液分离，得到的滤液为晶化母液(老化母液)，再次洗涤滤饼得到二洗水。滤饼经闪蒸脱水干燥等后续工序，最终得到磷酸铁产品[1]。而合成、洗涤等关键环节的高浓母液和洗水则为生产废水。废水的 pH 值一般在 1.0~1.5 之间，呈强酸性，具有较强的腐蚀性，对处理设备和管道的材质要求较高。若不进行中和处理，会对后续处理工艺和设备造成严重损害，磷酸铁生产废水水质特征如下：

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	7.2~10.8	g/L	氨氮含量	0.54~1.8	g/L
磷酸根	5.4~8.1	g/L	磷酸根	0.9~1.8	g/L
硫酸根	0.5~0.77	mol/L	硫酸根	0.045~0.135	mol/L
Fe^{3+}	30~60	mg/L	铁离子	2~10	mg/L
F^-	20~50	mg/L	F^-	4~10	mg/L
Ca^{2+}	10~100	mg/L	Ca^{2+}	0.4~1.1	mg/L
Mg^{2+}	15~100	mg/L	Mg^{2+}	17~60	mg/L
Mn^{2+}	20~110	mg/L	Mn^{2+}	10~30	mg/L
温度	55	℃	温度	45	℃

2.2. 磷酸铁废水工艺概述

邱晖针[2]针对某新能源企业磷酸铁废水的特点见表 1，设计并实施了氨水沉淀除杂 - 膜分离 - MVR 蒸发分盐结晶组合工艺。该工艺通过预处理去除废水中的大部分杂质离子，利用膜分离技术浓缩硫酸铵和磷酸一铵，并通过 MVR 蒸发分盐结晶工艺进行产品回收。

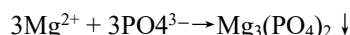
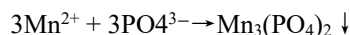
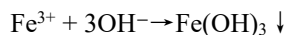
周继如[3]在其研究中，针对磷酸铁生产废水(特别是洗水废水和母液废水)成分复杂、TDS 高(母液废水 TDS 可达 50,000~60,000 mg/L，洗水废水 TDS 可达 5000~10,000 mg/L)的特点，提出了预处理结合反渗透膜系统的处理方案，实现了废水的浓缩、回用及资源回收。

在“预处理”过程中，张忠朝[4]在研究中指出利用碱性条件下大部分金属杂质不溶的特性，通过化学反应和沉淀原理，去除废水中绝大部分的 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属离子，实现固液沉淀分离，过滤后清液进入多介质过滤器。周继如[3]指出利用多介质过滤器，进一步去除废水中细小颗粒物，同时去除废水中铁、锰胶体，保障后续膜系统运行稳定性。经过多介质过滤器后的滤液再进行膜浓缩回用、蒸发结晶，将废水中不同物质进行分级沉降、分离、提浓，从而获得硫酸铵和磷酸一铵，实现废水中各类污染物的高效去除和资源的回用。

综上所述，通过运用预处理、膜分离、蒸发结晶等多种技术手段，可实现磷酸铁废水的深度处理与

资源的高效回收。常见的预处理方式有“混合预处理”和“分质预处理”两种工艺，“分质预处理”是将洗水和母液分别经过结晶罐结晶处理后，再进入膜浓缩和 MVR 蒸发结晶工序。而“混合预处理”是将母液与洗水先进行混合调节，在通过高效沉降池后再进入膜浓缩和 MVR 蒸发结晶工序。

预处理阶段主要采用氨水调节 pH，此时会发生一系列化学反应：



沉淀后的废水中铁离子的含量 ≤ 1 ppm，锰离子的含量在 ≤ 15 ppm，有效降低了废水中金属离子的浓度。

3. 不同“预处理”工艺原理与流程

3.1. 混合预处理工艺

混合预处理以昆山三一环保[5]所提出的废水处理工艺为典型代表，将洗水与母液分开储存，再进行混合后进入 PH 调节池，然后调节后的废水经过多级沉降和过滤后进入膜浓缩系统。多级沉降主要采用混凝、絮凝、斜板澄清、污泥沉淀浓缩于一体的高效混凝沉淀方法。

混合预处理流程

先将母液与洗水进行混合预处理，然后采用气氨调节 pH。调节后的物料通过一级高效沉降池，再加入絮凝剂、混凝剂，在水中形成矾花，在重力作用下，金属氢氧化物沉淀逐渐沉降于池底，污泥通过板框压滤机实现固液分离。

沉降后的物料通过板式换热器进行一级降温，使得物料温度降低至约 40℃ 左右。为满足物料进入反渗透膜的温度需求(一般要求进水温度 $\leq 35^\circ\text{C}$)，降温后的物料还需进一步降温。物料进入二级降温板式换热器，通过循环冷却水进行冷却，进一步降低温度至 $\leq 35^\circ\text{C}$ 。经过降温处理的一级高效沉降池清液，需进一步去除其中残留的杂质离子。此时，通过调节 pH 至 9 左右，进入二级高效沉降池。在二级高效沉降池中，废水中残留的锰、镁等离子会与氢氧根离子结合，进一步转换为沉淀物，反应后的物料通过压滤去除沉淀物。

余文娟[6]在研究中提出使用除氟剂通过化学反应，使氟离子与除氟剂中的有效成分结合，形成难溶性的氟化物沉淀。二级高效沉降池的清液溢流进入除氟沉降池，清液首先进入 PH 调节池，在调节池中加入除氟剂。为了提高沉淀效果，还可根据实际情况加入絮凝剂，絮凝剂能够使微小的氟化物沉淀聚集在一起，形成较大的颗粒，便于后续的固液分离。除氟沉降池底部浓液通过压滤机进行压滤，得到含氟废渣，从而实现氟离子的有效去除，除氟沉降池的清液进入锰砂过滤器。

通过锰砂过滤器，利用锰砂的吸附和过滤作用，进一步去除废水中残留的铁、锰等杂质。经过锰砂过滤器处理后的废水，通过超滤系统，进一步除去细小颗粒物，确保水质满足超高压 RO 反渗透的进水要求。李奇聪[7]在实验中提出超高压反渗透利用半透膜的原理，在压力作用下，使水通过半透膜而盐分等杂质被截留，从而实现水与盐分的分离。通过超滤后的水进入三级 RO 膜反渗透系统进一步净化，净化后的纯水进入纯水罐回用生产，高盐浓水则进入 MVR 蒸发系统。

3.2. 分质预处理工艺

分质预处理以深圳永清水务[8]处理工艺为典型代表，针对母液与洗水不同的水质特点分别进行预处理。洗水与母液处理工艺相同，均采用 PH 调节 - 合成结晶 - 板框压滤 - 锰砂过滤 - 超滤 - RO 膜反渗透

- MVR 工艺。

预处理流程

洗水(母液)通过合成反应罐,加氨水进行 pH 调节。同时,为了去除废水中的氟离子,向罐中加入除氟剂,形成难溶性的氟化物沉淀。调节 pH 后的洗水(母液)被输送至高效合成结晶罐,通过结晶反应进一步去除洗水中的金属杂质。反应后的混合液经过板框压滤机进行固液分离,过滤后的清液进入锰砂过滤器。利用锰砂的吸附和过滤作用,进一步去除废水中细小颗粒物,同时去除废水中铁、锰胶体。锰砂过滤器的产水进入 pH 回调罐,投加硫酸调整至酸性,防止后续膜元件结垢污堵。

调节 pH 后的废水经过板式换热器进行降温处理,降低废水的温度,使其满足后续处理工艺的要求。降温后的废水进入自清洗过滤器,防止细小颗粒物对超滤膜丝的划伤。经过自清洗过滤器的废水进入超滤系统,通过超滤后的产水进入三级 RO 膜反渗透系统进一步净化,净化后的纯水进入纯水罐回用生产,高盐浓水进入 MVR 蒸发系统。

4. 膜处理系统

周继如[3]的研究反渗透膜技术在磷酸铁废水处理中的应用。他指出,磷酸铁生产废水成分复杂,TDS 高,需经过预处理后方能满足反渗透膜系统的运行要求。反渗透系统不仅能够有效浓缩和回用废水,还能通过蒸发结晶系统实现分盐和资源回收,极大地提高了废水的资源化利用率。利用该技术,超滤后的产水进入反渗透膜处理系统[9]-[12],通过反渗透进一步浓缩,得到 $TDS \geq 60000 \text{ mg/L}$ 的浓水。一级反渗透膜浓缩装置进行初次浓缩,一级反渗透的浓水再经过二级膜浓缩,二级膜浓缩的浓水再进行三级膜浓缩,浓缩后浓水 TDS 达到 13%,浓缩液进入后续蒸发结晶工序。一级膜浓缩、二级膜浓缩和三级膜浓缩的产水进入一级 RO 产水罐混合,混合后经过二级反渗透进行处理,二级 RO 浓水回流至超滤产水罐,二级反渗透的产水进入二级 RO 产水罐,进入三级 RO 系统制备纯水,回用于生产,三级反渗透的浓水回流至浓水 RO 产水罐循环使用制备纯水直接回用,而系统产生的浓水直接进入 MVR 蒸发系统进一步处理。

5. MVR 蒸发结晶工艺

蒸发结晶是实现资源回收的重要途径之一。白渊涛[13]在其研究中公开了双级 MVR 蒸发结晶工艺及设备,该工艺通过媒介运输管、水蒸气排气管和外层壳体等关键组件的设计,实现了高效率的蒸发过程,并展现了结构紧凑、能耗低的优点。王晓阳[14]介绍了一种磷酸铁废水处理工艺,该工艺巧妙地结合了 MVR 蒸发结晶技术与其他废水处理步骤,如调节 pH 值、絮凝沉淀及反渗透浓缩等,实现了对磷酸铁废水中多种有害物质的高效去除,并成功回收了磷酸铁和硫酸铵等有价值资源。在本文中,高浓废水首先通过高温冷凝水和高温不凝气预热,充分利用废热,降低能耗。预热后的废水进入 MVR 多效蒸发器进行蒸发浓缩,在一效蒸发器中,废水在一定的温度和压力条件下,水分开始蒸发,形成二次蒸汽。这些二次蒸汽携带大量的热能,通过压缩机被压缩,压力和温度进一步提高。被压缩后的二次蒸汽进入二效蒸发器,作为加热热源,对二效蒸发器中的废水进行加热,使废水继续蒸发浓缩。经过一效和二效蒸发器蒸发浓缩后的废水,其盐分浓度进一步提高,进入三效蒸发器继续进行蒸发结晶。在三效蒸发器中,随着水分的不断蒸发,废水中的盐分逐渐达到饱和状态,开始结晶析出。当晶体增多时,通过离心机进行固液分离,将晶体与母液分离。母液返回系统继续蒸发,以提高盐分的回收率[15]。通过蒸发结晶,废水中的水分被蒸发出来,形成蒸馏水,回用于生产过程,实现了水资源的循环利用。废水中的盐分被结晶析出,形成有价值的铵盐[16][17]。作为化工原料或肥料进行销售,实现了资源的回收利用。

6. 不同预处理工艺对比

6.1. 处理效果对比

在处理效果方面,混合预处理和分质预处理工艺各有特点,对废水中金属离子、氟离子等污染物的去除效果存在一定差异。

对于金属离子的去除,分质预处理工艺表现出较高的精准度。以铁离子为例,在洗水预处理中,通过精准控制氨水的投加量和反应条件,铁离子含量从处理前的 100~200 mg/L 降至 0.5 mg/L 以下,去除率高达 99.5% 以上。母液预处理时,铁离子含量更是降至 0.3 mg/L 以下。这是因为分质预处理能够根据母液和洗水不同的水质特点,针对性地调整处理参数,使金属离子与氢氧根离子充分反应,形成稳定的沉淀而被有效去除。在洗水预处理中,通过精确控制 pH 值,能够创造有利于金属离子沉淀的条件,提高沉淀效率。

而混合预处理工艺在处理金属离子时,虽然也能取得较好的效果,但相对分质预处理而言,精准度稍逊一筹。采用混合预处理工艺的项目中,处理后废水中铁离子含量从 100~200 mg/L 降至 0.5~1 mg/L,去除率在 99% 左右。这是由于混合预处理是将母液和洗水混合后统一处理,难以兼顾两者的差异,在某些情况下,可能导致部分金属离子沉淀不完全。

在锰离子和镁离子的去除上,分质预处理同样展现出优势。洗水预处理后,锰离子含量从 100~150 mg/L 降至 1 mg/L 以下,镁离子含量从 100~200 mg/L 降至 2 mg/L 以下。母液预处理后,锰离子含量降至 0.8 mg/L 以下,镁离子含量降至 1.5 mg/L 以下。分质预处理能够根据母液和洗水中锰离子、镁离子的浓度差异,调整处理工艺,确保这些离子被充分去除。相比之下,混合预处理在处理锰离子和镁离子时,处理后的含量相对较高。在混合预处理工艺中,处理后锰离子含量在 1~2 mg/L,镁离子含量在 2~3 mg/L。这是因为混合后的废水成分更加复杂,增加了处理的难度,使得部分锰离子和镁离子难以完全沉淀。

在氟离子去除方面,两种工艺都能使氟离子浓度从处理前的 50~80 mg/L 降至 5 mg/L 以下,去除率达到 90% 以上。但在实际操作中,分质预处理工艺在氟离子去除的稳定性上表现更好。在分质预处理中,针对洗水和母液分别进行除氟处理,能够根据各自的氟离子浓度和水质特点,精准控制除氟剂的用量和反应条件,从而保证氟离子去除效果的稳定性。而混合预处理工艺在处理过程中,由于废水混合后成分复杂,可能会对除氟反应产生一定的干扰,导致氟离子去除效果的波动。在水质波动较大时,混合预处理工艺的氟离子去除率可能会出现一定程度的下降,而分质预处理工艺仍能保持较高的去除率。

从达标情况来看,分质预处理工艺在处理后的水质达标率更高。根据相关排放标准,废水中铁离子、锰离子、镁离子和氟离子等污染物的含量都有严格的限制。分质预处理工艺能够使处理后的废水各项指标更稳定地达到排放标准,为后续的膜浓缩和蒸发结晶工序提供更优质的进水。而混合预处理工艺在某些情况下,可能会出现个别指标略微超标的情况,需要进一步调整处理工艺或增加处理步骤来确保达标。

6.2. 成本分析

在成本方面,混合预处理和分质预处理工艺存在显著差异。从设备投资角度来看,分质预处理工艺由于需要对母液和洗水分别进行处理,涉及更多的反应罐、过滤设备和泵等,因此设备投资相对较高。以某年产 10 万 t 磷酸铁项目为例,5 万 t 磷酸铁分质预处理工艺的设备投资约为 3000 万元,其中包括多台合成反应罐、高效合成结晶罐、板框压滤机、锰砂过滤器等。这些设备的购置、安装和调试都需要投入大量的资金和人力。相比之下,混合预处理工艺将母液和洗水混合后统一处理,同样 5 万 t 磷酸铁产能的设备数量相对较少,设备投资约为 2000 万元。虽然混合预处理工艺的设备投资相对较低,但在某些情况下,为了满足混合废水处理的特殊要求,可能需要选用更高规格的设备,这也会在一定程度上增加

投资成本。

在运行能耗方面,分质预处理工艺由于处理流程相对复杂,需要更多的泵、搅拌器和膜系统等设备运行,因此能耗较高。根据实际运行数据统计,分质预处理处理产生 1 吨纯水的电能单耗约为 19 元左右,主要用于提升泵提升废水、搅拌器搅拌反应物料以及膜系统的运行等。而混合预处理工艺在能耗方面相对较低,根据该项目实际运行情况,处理产生 1 吨纯水的电能单耗约为 14 元左右。这是因为混合预处理工艺的处理流程相对简单,设备运行时间和强度相对较小。在板式换热器的换热过程中,混合预处理工艺可以利用系统内产生的热能进行换热,减少了额外的能源消耗。

药剂费用也是成本的重要组成部分。分质预处理工艺针对母液和洗水的不同特点,需要分别投加不同种类和数量的药剂,如氨水、PFS、硫酸、阻垢剂等,因此药剂费用相对较高。在分质预处理中,产生 1 吨纯水的药剂费用约为 20 元左右。混合预处理工艺虽然只需对混合后的废水投加药剂,但由于废水成分复杂,为了达到良好的处理效果,药剂用量也较大产生 1 吨纯水药剂费用约为 24 元左右。

综合来看,分质预处理工艺在设备投资和电能费用方面较高,但在处理效果上具有优势,能够更精准地去除污染物,实现更高的资源回收效率。混合预处理工艺在运行能耗方面相对较低,设备投资也相对较少,但药剂费用较高,在处理效果和稳定性上稍逊一筹。

6.3. 工艺复杂性与操作难度

混合预处理工艺的流程相对较为紧凑,将母液和洗水混合后统一进行处理,减少了部分处理环节的重复设置。然而,这也导致其工艺参数的控制难度较大。在调节 pH 值时,由于混合后的废水成分复杂,需要精确控制氨水的投加量,以确保既能使金属离子充分沉淀,又不会对后续处理产生负面影响。在一级高效沉降池和二级高效沉降池中,需要根据混合废水的水质特点,合理调整沉降时间和搅拌速度等参数,以保证沉降效果。如果参数控制不当,容易出现沉降不完全或设备堵塞等问题。在实际操作中,混合预处理工艺对操作人员的技术水平和经验要求较高,需要操作人员具备较强的应变能力和问题解决能力。

分质预处理工艺由于针对母液和洗水分别进行处理,处理流程相对复杂,涉及多个反应罐、过滤设备和泵等的协同运行。在洗水预处理过程中,需要精确控制合成反应罐中氨水的投加量和反应时间,以及高效合成结晶罐中金属杂质去除的条件。在母液预处理过程中,由于母液浓度高、杂质多,对处理条件的要求更为严格。需要多次调整 pH 值和进行过滤操作,以确保母液中的杂质被充分去除。在膜系统运行过程中,需要根据母液和洗水的不同水质特点,调整膜的操作参数,如压力、温度等。这使得分质预处理工艺的操作难度较大,需要操作人员具备专业的知识和技能,熟悉各个处理环节的工艺流程和操作要点。

从控制参数要求来看,混合预处理工艺对 pH 值、温度等参数的控制精度要求较高。在整个处理过程中,pH 值的微小变化可能会影响金属离子的沉淀效果和后续处理的稳定性。温度的控制也直接影响到板式换热器的换热效率和反渗透膜的性能。而分质预处理工艺除了对 pH 值、温度等参数进行严格控制外,还需要对母液和洗水的流量、水质等进行实时监测和调整。在母液预处理过程中,需要根据母液的浓度和杂质含量,及时调整药剂的投加量和处理工艺。在洗水预处理过程中,需要根据洗水的水质变化,调整各处理环节的操作参数。这使得分质预处理工艺的控制参数更加复杂,对自动化控制系统的要求也更高。

工艺复杂性和操作难度对运行管理产生了重要影响。对于混合预处理工艺,由于其工艺参数精度要求高,预处理控制难度较大,需要建立完善的运行监测和管理体系。加强对废水水质、水量的实时监测,及时调整处理工艺参数。同时,需要配备专业的技术人员,定期对设备进行维护和保养,确保设备的正

常运行。对于分质预处理工艺,由于其处理流程复杂,操作难度大,需要加强操作人员的培训和管理。提高操作人员的专业素质和技能水平,确保操作人员能够熟练掌握各个处理环节的操作要点。还需要建立严格的操作规范和管理制度,加强对操作过程的监督和检查,防止因操作不当导致处理效果下降或设备损坏。

6.4. 优缺点总结

综合来看,混合预处理工艺和分质预处理工艺各有优劣。

混合预处理工艺的优势在于,在母液与洗水经过预处理后对两组废水进行合并,形成综合废水,再进入除氟、除杂工艺段,通过除氟剂进行预处理段高效除氟,既可以降低氟离子对 MVR 设备的腐蚀风险,又可提高除氟效率,从而节省运行成本。从工艺与设备入手,通过调整合适 pH 值和降温等手段,加强除杂过程杂质元素及时沉淀,有效避免输送过程中结垢而堵塞管道,有效避免晶体析出堵塞管道。然而,该工艺也存在明显的不足。混合废液工艺参数精度要求高,预处理控制难度较大,需要对洗液母液分开储存后再进行混合,储罐数量较多,占地面积大。沉降过程一旦出现沉降失效或效果不佳,会导致沉降设备损坏,并且影响后续膜处理系统。在处理效果上,相较于分质预处理工艺,对金属离子的去除精准度稍逊一筹。

分质预处理工艺的优点突出,母液与洗水水质成分区别进行预处理,可以降低预处理的难度。由于母液和洗水中金属离子含量相差较大,采用分开处理,处理难度小。洗水采用化学合成,母液则需采用分步调 pH、分部沉淀过滤工艺,去除废水中的铁、锰及钙镁离子,防止后续膜浓缩、蒸发结晶装置的结垢污堵,确保膜浓缩、蒸发装置的运行安全。在处理效果上,对金属离子和氟离子的去除更为精准和稳定,水质达标率更高。但该工艺也有缺点,为保证生产,板框压滤设备需求量较大,设备占用空间较大,需要两套相同的预处理系统。在成本方面,设备投资和运行能耗也较大。

本文参照某 10 万吨磷酸铁项目为实例,数据仅作为参考。在实际应用中,企业应根据自身的实际情况,如废水水质、处理规模、资金实力、场地条件等因素,综合权衡两种工艺的优缺点,选择最适合的预处理工艺,以实现磷酸铁生产废水的高效处理和资源的回收利用。

7. 磷酸铁生产废水资源化利用

7.1. 资源回收原理与途径

从资源回收原理来看,磷酸铁生产废水中蕴含着丰富的可回收资源原理和多样化的途径。通过预处理和膜浓缩超滤后得到的纯水直接回用于生产进行二次利用,实现磷酸铁废水零排放的同时减少生产新鲜用水量。而通过 MVR 蒸发结晶得到硫酸铵和磷酸一铵可作为副产对外销售。硫酸铵和磷酸一铵在废水中以离子形式存在,利用它们在不同温度和浓度条件下的溶解度差异,通过蒸发结晶实现分离和回收。在蒸发结晶过程中,随着水分的不断蒸发,溶液的浓度逐渐升高,当达到硫酸铵或磷酸一铵的饱和溶解度时,它们会从溶液中结晶析出。由于硫酸铵的溶解度随温度变化较小,而磷酸一铵的溶解度随温度变化较大,通过精确控制蒸发温度在 80℃~90℃,硫酸铵首先达到饱和状态并结晶析出,此时溶液中磷酸一铵的浓度相对提高。随着蒸发的继续进行,温度和浓度进一步变化,磷酸一铵[16]也逐渐结晶析出。

7.2. 资源化利用的环境与经济效益

磷酸铁生产废水的资源化利用在环境保护和经济效益方面都产生了积极而显著的影响。

在减少环境污染方面,资源化利用起到了关键作用。传统的磷酸铁生产废水若未经有效处理直接排放,其中的金属离子、硫酸根离子、磷酸根离子等污染物会对土壤和水体造成严重污染。金属离子如铁

离子、锰离子、镁离子等会在土壤中积累,改变土壤的理化性质,影响土壤微生物的活性,进而破坏土壤生态系统。这些金属离子进入水体后,会导致水体的重金属污染,危害水生生物的生存,破坏水生态平衡。硫酸根离子和磷酸根离子会引发水体富营养化,促使藻类等浮游生物大量繁殖,消耗水中的溶解氧,导致水体缺氧,水生生物死亡。通过资源化利用,将这些污染物转化为有价值的资源,如硫酸铵和磷酸一铵等,有效减少了污染物的排放。

从降低原材料采购成本的角度来看,资源化利用为企业带来了实实在在的经济效益。回收的硫酸铵和磷酸一铵等产品可作为企业自身生产或其他工业生产的原材料。硫酸铵可作为氮肥用于农业生产,也可作为化工原料用于制造其他化学品。磷酸一铵作为氮磷复合肥,可直接应用于农业,也可用于生产其他化工产品。企业通过回收这些产品,减少了对外部原材料的采购需求。在增加企业经济效益方面,资源化利用的效果也十分显著。除了降低原材料采购成本外,回收的产品还可以直接销售,为企业创造额外的收入。磷酸铁生产废水的资源化利用是一种可持续发展的模式,既减少了环境污染,又为企业带来了经济效益,实现了环境效益与经济效益的双赢。随着技术的不断进步和完善,资源化利用的前景将更加广阔,为磷酸铁生产行业的可持续发展提供有力支撑。

8. 结论与展望

8.1. 研究成果总结

本研究对磷酸铁生产废水的不同“预处理”工艺进行了深入探究,取得了一系列成果。在工艺研究方面,详细剖析了混合预处理工艺和分质预处理工艺。明确了不同“预处理”工艺的特点和效果,为磷酸铁生产废水处理提供了科学依据,证实了优化工艺和实现资源回收对于磷酸铁生产废水处理的重要性和可行性。

8.2. 研究不足与展望

尽管本研究在磷酸铁生产废水处理的“预处理”工艺及资源化利用方面取得了一定成果,但仍存在一些不足之处,需要在未来的研究中进一步完善和改进。

本研究主要针对特定的年产 10 万 t 磷酸铁项目生产废水进行研究,虽然该项目具有一定的代表性,但不同生产规模和工艺条件的磷酸铁生产企业,其废水水质和水量可能存在较大差异。本研究成果在其他企业的普适性有待进一步验证。在不同的生产工艺中,废水的成分和浓度可能会有所不同,这可能会影响预处理工艺的选择和处理效果。未来的研究应扩大研究范围,涵盖更多不同规模和工艺的磷酸铁生产企业,深入研究不同水质和水量条件下的废水处理工艺,提高研究成果的普适性。通过对研究不足的分析 and 未来研究方向的展望,为磷酸铁生产废水处理技术的发展提供了新的思路和方向,有助于推动该领域的技术进步和可持续发展。

参考文献

- [1] 梁全勋,郑明娟,李娜,秦佳旺,邓毅,庄原发. 磷酸铁生产废水处理技术的浅析[J]. 东方电气评论, 2024, 38(6): 7-11.
- [2] 邱晖,汪勇,潘旭东,等. 磷酸铁废水资源回收工程实例[J]. 工业用水与废水, 2024, 55(5): 72-76.
- [3] 周继如,王红琴,王孟洋,等. 反渗透膜在磷酸铁废水(铵法)中的应用[J]. 山东化工, 2024, 53(8): 263-266.
- [4] 张忠朝,薛星原. 铵法磷酸铁废水处理副产硫酸铵工艺技术[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(11): 38-39, 44.
- [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: CN114105392A [P/OL]. 2022-03-01. <https://www.cqvip.com/doc/patent/1991041557>, 2025-07-18.
- [6] 余文娟. 化学沉淀法去除饮用水中微量超标的氟、硬度及硫酸根[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2012.

-
- [7] 李奇聪. 氮素超标地下水源饮用水处理厂工艺改造研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2016
 - [8] 张颖, 许大勇, 赵曙光, 刘思, 宋乐山. 磷酸铁生产废水中高浓度磷酸根的去除及回收[J]. 工业用水与废水, 2023, 54(4): 25-28.
 - [9] 郑修军. 基于零排放的磷酸铁生产废水中反渗透膜的应用工艺研究[J]. 清洗世界, 2024, 40(9): 25-27.
 - [10] 陈侃, 张跃政, 胡乃鑫, 等. 磷酸锰铁锂工厂近零排放水处理系统工程实例[J]. 给水排水, 2024, 50(5): 73-78.
 - [11] 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.
 - [12] 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.
 - [13] 中矿环保设备制造(浙江)有限公司. 双级 MVR 蒸发结晶工艺及设备[P]. 中国专利, CN116459532A. 2023-07-21.
 - [14] 北京翰祺环境技术有限公司. 一种磷酸铁废水处理工艺和处理系统[P]. 中国专利, CN115893725B. 2024-12-10. <https://www.cqvip.com/doc/patent/3475231156>
 - [15] 郭神宇. 蒸发结晶技术在天然气净化厂废水处理中的应用[J]. 化学工程与装备, 2022(3): 276-277, 238.
 - [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, 何世辉, 宋文吉, 冯自平. 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.