

1. 一种电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,包括以下步骤,
S1: 电池级磷酸铁生产废水通入初收集桶进行存储;
S2: 初收集桶中的废水进入沉淀池进行物理沉淀,得到沉淀污泥和沉淀废水,沉淀污泥排入回用污泥池,沉淀废水进入缓冲池进行进行均质均量;
初收集桶中的废水包括电池级磷酸铁生产废水和超滤单元过滤浓水和超滤反洗水;
S3: 均质均量后的沉淀废水进入超滤单元进行过滤,超滤单元过滤产水进入超滤产水箱,超滤单元过滤浓水和超滤反洗水返回初收集桶;
S4: 超滤产水箱内的废水进入磷酸分离反渗透单元进行一级浓缩分离,一级浓缩分离所得产水进入反渗透产水箱;一级浓缩分离所得浓水进入反渗透浓水箱;
超滤产水箱内的废水包括超滤单元过滤产水和二级浓缩分离所得浓水;
S5: 反渗透产水箱内的废水进入二级反渗透单元进行二级浓缩分离,二级浓缩分离所得浓水返回超滤产水箱,二级浓缩分离所得产水通入回用磷酸池;
反渗透产水箱内的废水包括一级浓缩分离所得产水和蒸发处理所得蒸馏液;
同时,反渗透浓水箱中的一级浓缩分离所得浓水进入石墨蒸发器进行蒸发处理,蒸发处理所得浓水通入回用浓水池,蒸发处理所得蒸馏液通入反渗透产水箱。
2. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S3中,均质均量后的沉淀废水进入超滤单元进行过滤之前还包括粗过滤的操作。
3. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述粗过滤在自清洗过滤器中进行,所述自清洗过滤器的过滤精度为 $50\mu\text{m}$ 。
4. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S3中,超滤单元的工作压力为 $0.1-0.3\text{MPa}$ 。
5. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S4中,超滤产水箱内的废水进入磷酸分离反渗透单元进行一级浓缩分离还包括预过滤的操作。
6. 如权利要求5所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述预过滤在反渗透保安过滤器中进行,所述反渗透保安过滤器的过滤精度为 $5\mu\text{m}$ 。
7. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S4中,一级浓缩分离的运行压力大于 7Mpa ,浓缩倍率大于7.3倍。
8. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S5中,二级浓缩分离的运行压力为 $0.7-1.0\text{Mpa}$ 。
9. 如权利要求1所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,所述步骤S5中,蒸发处理所得蒸馏液经过滤后通入反渗透产水箱。
10. 如权利要求9所述的电池级磷酸铁生产废水的处理方法,其特征在于,蒸发处理所得蒸馏液经 $20\mu\text{m}$ 过滤器过滤后通入反渗透产水箱。

一种电池级磷酸铁生产废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,具体涉及一种电池级磷酸铁生产废水的处理方法。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池的正极材料--磷酸铁锂,主要可通过草酸亚铁法、铁红法、磷酸铁法等工艺制备。这些工艺中,草酸亚铁法、铁红法由于产品品质不佳与环保问题已逐步淘汰。而磷酸铁法是使用高纯磷酸铁与碳酸锂和有机还原剂等研磨灼烧而制备,所得产品品质稳定,比容量高,已逐步成为市场主流的生产工艺。

[0003] 合成磷酸铁锂的主要原料电池级磷酸铁,以磷酸作为磷源,以铁粉或硫酸亚铁作为铁源合成。为了减少氢氧化铁等杂质的影响,提高产品纯度,在生产中常要使用过量的磷酸。因此不可避免地产生大量含磷酸废水,若不对其进行妥善处理,将造成高价值原料与水资源的浪费,无法做到磷酸铁锂电池的清洁生产,并会由于废水中的高含磷量而对环境产生严重危害。

[0004] 对于磷元素,浓度较高、酸性较强的,目前主要使用石灰中和沉淀,浓度较低的则使用生化处理方法,磷元素进入污泥沉淀去除,含磷污泥经过深度处理后作为肥料或进行填埋处理。这些处理工艺中,产生大量含磷污泥,没有对磷进行有效资源化,需要花费大量成本对含磷污泥进行后续处理,作为肥料的经济价值也相对较低。与此同时,该处理方法对水资源并没有进行有效利用,水资源浪费比较严重。

发明内容

[0005] 本发明旨在解决上述问题,提供了一种电池级磷酸铁生产废水的处理方法,用于处理过量磷酸与铁粉反应生产磷酸铁产生的含磷酸废水,并通过该方法将废水中的磷酸铁、磷酸、水三者分别回用达到物料与水资源的零排放。

[0006] 按照本发明的技术方案,所述电池级磷酸铁生产废水的处理方法,包括以下步骤,

[0007] S1:电池级磷酸铁生产废水通入初收集桶进行存储;

[0008] S2:初收集桶中的废水进入沉淀池进行物理沉淀,得到沉淀污泥和沉淀废水,沉淀污泥排入回用污泥池,沉淀废水进入缓冲池进行进行均质均量;

[0009] 初收集桶中的废水包括电池级磷酸铁生产废水和超滤单元过滤浓水和超滤反洗水;

[0010] S3:均质均量后的沉淀废水进入超滤单元进行过滤,超滤单元过滤产水进入超滤产水箱,超滤单元过滤浓水和超滤反洗水返回初收集桶;

[0011] S4:超滤产水箱内的废水进入磷酸分离反渗透单元进行一级浓缩分离,一级浓缩分离所得产水进入反渗透产水箱;一级浓缩分离所得浓水进入反渗透浓水箱;

[0012] 超滤产水箱内的废水包括超滤单元过滤产水和二级浓缩分离所得浓水;

[0013] S5:反渗透产水箱内的废水进入二级反渗透单元进行二级浓缩分离,二级浓缩分

离所得浓水返回超滤产水箱,二级浓缩分离所得产水通入回用磷酸池;

[0014] 反渗透产水箱内的废水包括一级浓缩分离所得产水和蒸发处理所得蒸馏液;

[0015] 同时,反渗透浓水箱中的一级浓缩分离所得浓水进入石墨蒸发器进行蒸发处理,蒸发处理所得浓水通入回用浓水池,蒸发处理所得蒸馏液通入反渗透产水箱。

[0016] 具体的,沉淀池产生的污泥含有丰富的磷酸铁可回收直接制取磷酸铁;二级反渗透产水含磷量 $<50\text{ppm}$,可回收至产线清洗使用;石墨蒸发器产生的浓缩液含磷酸约22.6%,可回用至产线与铁粉反应制磷酸铁。

[0017] 进一步的,所述步骤S3中,均质均量后的沉淀废水进入超滤单元进行过滤之前还包括粗过滤的操作,用于保护超滤单元,减少大颗粒物对后续膜单元的损害。

[0018] 进一步的,所述粗过滤在自清洗过滤器中进行,所述自清洗过滤器的过滤精度为 $50\mu\text{m}$ 。

[0019] 进一步的,所述步骤S3中,超滤单元的工作压力为 $0.1-0.3\text{MPa}$ 。具体的,超滤单元采用可耐受 $\text{pH}<1$ 酸性废水的中空纤维膜,材质为改性高分子纤维。

[0020] 进一步的,所述步骤S4中,超滤产水箱内的废水进入磷酸分离反渗透单元进行一级浓缩分离还包括预过滤的操作,用于保护反渗透膜。

[0021] 进一步的,所述预过滤在反渗透保安过滤器中进行,所述反渗透保安过滤器的过滤精度为 $5\mu\text{m}$ 。

[0022] 进一步的,所述步骤S4中,一级浓缩分离的运行压力大于 7Mpa ($7.01-10\text{Mpa}$),浓缩倍率大于7.3倍,单元产水回收率 $>92\%$ 。

[0023] 进一步的,所述步骤S5中,二级浓缩分离的运行压力为 $0.7-1.0\text{Mpa}$ 。

[0024] 进一步的,所述步骤S5中,蒸发处理所得蒸馏液经过滤后通入反渗透产水箱;具体的,经 $20\mu\text{m}$ 过滤器过滤后通入反渗透产水箱。

[0025] 具体的,上述方法采用电池级磷酸铁生产废水的处理系统,包括初收集桶,沉淀池,缓冲池,自清洗过滤器,超滤单元,超滤产水箱,反渗透保安过滤器和磷酸分离反渗透单元,反渗透产水箱,反渗透浓水箱,石墨蒸发器和二级反渗透单元。

[0026] 本发明的技术方案相比现有技术具有以下优点:

[0027] (1) 本发明利用自然沉淀作用首先最大限度回收磷酸铁产品;

[0028] (2) 本发明利用改进后的耐酸反渗透单元对磷酸进行浓缩,并通过两级反渗透将水进行纯化,将水资源以反渗透产水的形式产出进行回用;

[0029] (3) 本发明利用石墨蒸发器的耐酸特性,将通过反渗透浓缩后的磷酸进行进一步浓缩至产线可生产使用的浓度;

[0030] (4) 本发明有效解决了常规技术在对电池级磷酸铁生产废水进行处理时,存在的物料资源浪费、污泥产量大、水资源利用率低的情况。

附图说明

[0031] 图1为实施例1中处理系统的结构示意图。

[0032] 图2为实施例2中处理方法的流程示意图。

[0033] 附图标记说明:1-初收集桶、2-沉淀池、3-回用污泥池、4-缓冲池、5-自清洗过滤器、6-超滤单元、7-超滤产水箱、8-反渗透保安过滤器、9-磷酸分离反渗透单元、10-反渗透

浓水箱、11-石墨蒸发器、12-回用浓水池、13-20 μ m过滤器、14-反渗透产水箱、15-二级反渗透单元、16-回用磷酸池。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0035] 实施例1

[0036] 如图1所示,电池级磷酸铁生产废水的处理系统,包括初收集桶1,沉淀池2,缓冲池4,自清洗过滤器5,超滤单元6,超滤产水箱7,反渗透保安过滤器8,磷酸分离反渗透单元9,反渗透浓水箱10,反渗透产水箱14,石墨蒸发器11,20 μ m过滤器13,二级反渗透单元15;

[0037] 其中,含有电池级磷酸铁生产废水的初收集桶1出口与沉淀池2通过管路相连,沉淀池2排泥口连接回用污泥池3,沉淀池2出水口与缓冲池4通过管路相连,缓冲池4与超滤单元6通过管路相连,且缓冲池4与超滤单元6之间设有自清洗过滤器5;超滤单元6产水端与超滤产水箱7通过管路相连,超滤浓水与超滤反洗水端与初收集桶1相连;

[0038] 超滤产水箱7与磷酸分离反渗透单元9相连,且超滤产水箱7与磷酸分离反渗透单元9之间设有反渗透保安过滤器8;磷酸分离反渗透单元9产水端与反渗透产水箱14相连;磷酸分离反渗透单元浓水端连接反渗透浓水箱10;

[0039] 反渗透浓水箱10与石墨蒸发器11相连;石墨蒸发器11蒸馏液经过20 μ m过滤器13与磷酸分离反渗透单元产水合并进入反渗透产水箱14,石墨蒸发器浓水形成高浓度磷酸回用至生产磷酸铁产线(暂存于回用浓水池12);

[0040] 反渗透产水箱14与二级反渗透单元15连接,二级反渗透单元15产水输送至产线回用(暂存于回用磷酸池16),二级反渗透单元15浓水端与超滤产水箱7连接。

[0041] 实施例2

[0042] 电池级磷酸铁生产废水的处理方法,如图2所示,包括以下步骤:

[0043] 初收集桶接受进水1.7%磷酸浓度的废水,收集桶有效存储量30吨,材质为PE(聚乙烯),日处理总量500吨,分两套单元运行,每套单元日处理量250吨。初收集桶将废水进行暂存后经水泵提升进入沉淀池,沉淀池底部污泥(收集于回用污泥池)由泵转运至磷酸铁生产线上压滤机进行磷酸铁压滤,从而回收废水中的磷酸铁,沉淀池上清液自流进入缓冲池。缓冲池设计容积500 m^3 ,材质为碳钢衬玻璃钢防腐,用于暂存经沉淀去除磷酸铁的废水,并进行均质均量。

[0044] 缓冲池暂存的废水经泵提升进入两套并联运行的自清洗过滤器与超滤单元,单套超滤单元产生25t/d的浓水回流至初收集桶,自清洗过滤器选用50 μ m过滤孔径用于保护超滤膜,超滤膜材质为PS(基苯乙烯)纤维,超滤膜过滤形式为外压式。超滤产水250t/d,进入超滤产水箱,水箱材质PE。

[0045] 超滤产水箱内废水经提升泵以每套进水290.75t/d的处理量进入两套并联运行的磷酸分离反渗透单元,并在此反渗透之前设置5 μ m过滤精度的反渗透保安过滤器用于保护反渗透膜。磷酸分离反渗透单元采用一段大循环式反渗透单元,运行压力7Mpa,使用一级高压泵提供压力与一级屏蔽泵进行浓水循环,反渗透膜为经过耐酸改进的卷式高压反渗透膜,最终每套磷酸分离反渗透单元,产水250.75t/d,产水含磷酸约0.1%,含磷约350ppm;浓

水40t/d,浓水含磷酸约10.9%,含磷34.4g/L。

[0046] 磷酸分离反渗透浓水进入反渗透浓水箱,容积40m³,材质PE,浓水箱内废水经泵提升进入一套石墨三效蒸发器(石墨蒸发器),接液部分换热器采用石墨材质,其余接液部分采用钛材,最终蒸发器产生38.5t/d的含磷酸约22.6%的浓水回用至产线继续与铁粉反应生产磷酸铁;蒸发器产生的冷凝水含磷量300ppm,经水泵加压并经过20μm不锈钢316L过滤器(20μm过滤器)过滤后与磷酸分离反渗透产水一并进入反渗透产水箱。反渗透渗水下有效容积20m³,材质PE。

[0047] 反渗透产水箱内废水磷酸仍然含量较高,此水箱内废水经过水泵增压并进入一套二级反渗透单元,进水量543t/d,二级反渗透产水回收率85%,采用一级高压泵增压,二级反渗透运行压力0.8Mpa,使用普通抗污染卷式反渗透膜。二级反渗透产水461.5t/d,回用至产线压滤机清洗。二级反渗透浓水81.5t/d,含磷酸浓度1%~0.05%,含磷约600~1600ppm,回流至超滤产水箱内进而再次经过磷酸分离反渗透浓缩。

[0048] 经过以上过程,磷酸铁、磷酸、水,分别在沉淀池底泥、蒸发器浓缩液、二级反渗透产水中得到回收。实现物料与水资源的零排放。

[0049] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

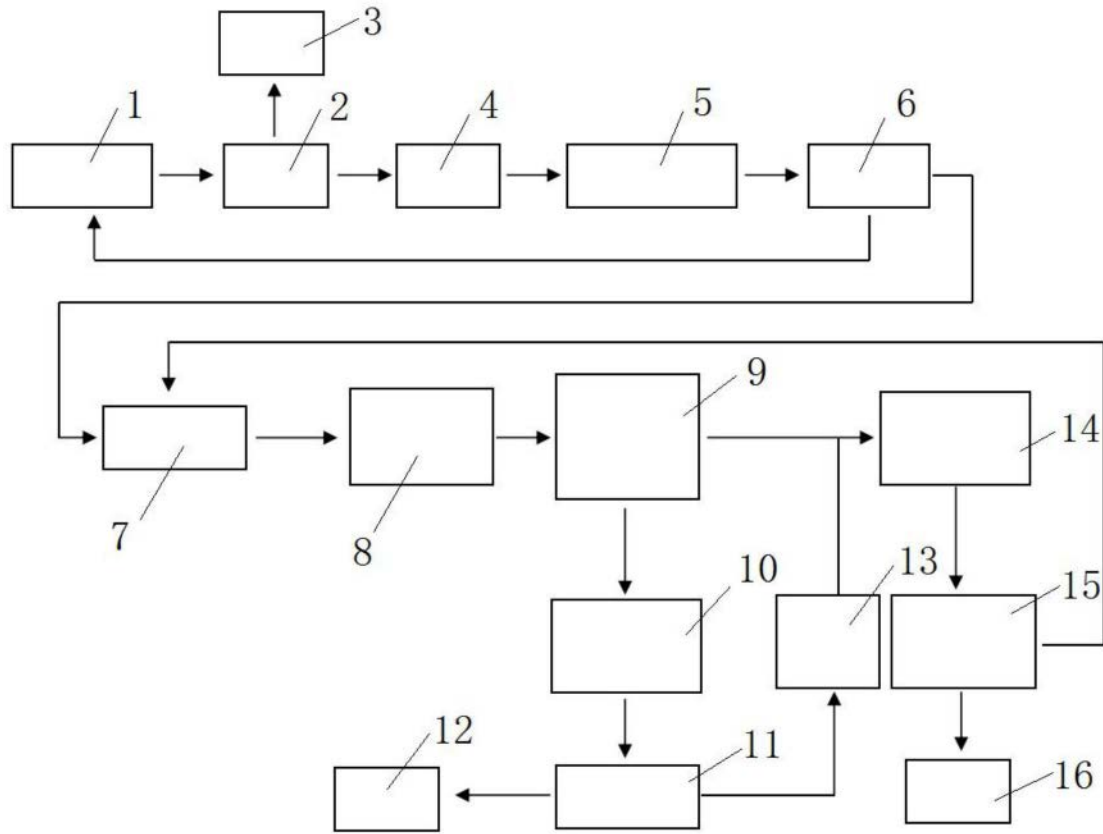


图1

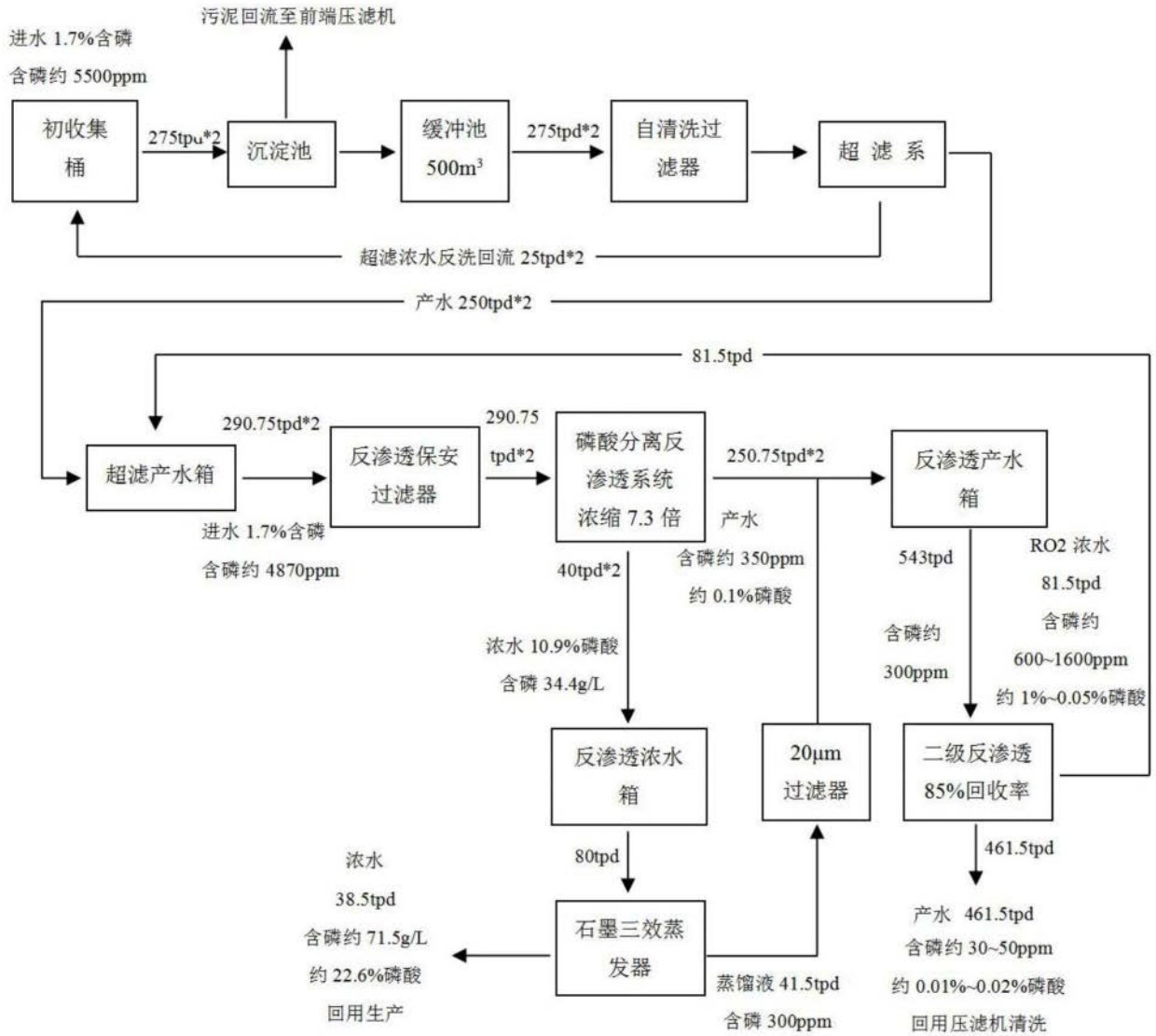


图2