

ICS XXXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

锂电池行业废水零排放及资源化回收处理 工艺标准

Standard for Zero Liquid Discharge and Resource Recovery of Wastewater
in the Lithium Battery Industry

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

目次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语定义 1

4 工艺设计要求 1

 4.1 一般规定 2

 4.2 漂洗水处理工艺 4

 4.3 母液处理工艺 4

 4.4 蒸发结晶 5

5 环境保护和职业安全要求 6

 5.1 废气控制 6

 5.2 噪声和振动控制 6

 5.3 职业安全 6

图 1 漂洗水及母液预处理及膜处理工艺流程图 3

图 2 硫酸铵蒸发结晶工艺流程图 5

表 1 母液及漂洗水指标 2

表 2 生产水、初期雨水指标 2

表 3 硫酸铵产品指标 6

前 言

本文件按照《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

锂电池行业废水零排放及资源化回收处理工艺

1 范围

本文件规定了锂电池行业废水零排放及资源化回收处理工艺设计及环境保护和职业安全要求。
本文件适用于锂电池行业废水零排放及资源化回收处理工艺。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 535 肥料级硫酸铵
- GB/T 2893.5 图形符号 安全色和安全标志 第 5 部分：安全标志使用原则与要求
- GB 2894 安全标志及使用导则
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB/T 12801 生产过程安全卫生要求总则
- GB 14554 恶臭污染物排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 50040 动力机器基础设计标准
- GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

3 术语定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锂电池行业废水 industrial wastewater

锂电池生产工艺过程涉及湿法工艺生产过程中产生的废水和废液，其中含有随水流失的工业生产用料、中间产物、副产品以及生产过程中产生的污染物。

- a) 母液：在磷酸铁结晶或沉淀反应后，分离出固体产物所剩余的液体部分；
- b) 漂洗水：在清洗含有磷酸铁的滤饼过程中产生的废水；
- c) 生产水：在磷酸铁生产工艺过程中产生的综合废水统称；
- d) 初期雨水：指降雨开始后、径流污染负荷较高的初始阶段雨水。

3.2

资源回收处理 recovery processing

生产过程中产生的废水和废液经直接或间接处理后将其中的有价值元素回收或再用于某一用水单元。

4 工艺设计要求

4.1 一般规定

4.1.1 应采用预处理、深度处理和蒸发结晶的组合工艺。

4.1.2 应根据不同废水的水质特征和工艺试验结果，经可靠度和经济性比选后，选择和设计处理工艺中的各处理单元，表 1 是母液和漂洗水相应指标，表 2 是生产水、初期雨水指标。

表 1 母液及漂洗水指标

检测项目	单位	母液	漂洗水
温度	℃	65±10	65±10
pH	无要求	0.8~1.5	3.0~4.0
总溶解性固体（TDS）	mg/L	≤70000	≤15000
SO ₄ ²⁻	%	4~6	1~2
PO ₄ ³⁻	%	≤1.5	500
H ⁺	mg/L	≤700	≤200
F ⁻	mg/L	≤4~20	≤1
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	mg/L	≤1000	≤100
NH ₄ ⁺	%	≤1.1	≤0.35
Ti	mg/L	≤100	≤5
Ca ²⁺	mg/L	≤150	≤60
Mg ²⁺	mg/L	≤1000	≤60
Al	mg/L	≤30	≤5
Mn	mg/L	≤300	≤80
Zn	mg/L	≤50	≤10
Cu	mg/L	≤20	≤5
Ni	mg/L	≤10	≤2
Co	mg/L	≤20	≤5
Cd	mg/L	≤20	≤10
Cr	mg/L	≤5	≤3
Na	mg/L	≤20	≤5
K	mg/L	≤100	≤20
As	mg/L	≤5	≤2
Pb	mg/L	≤5	≤2
悬浮物（SS）	无要求	有	有

表 2 生产水、初期雨水指标

检测项目	单位	生产水	初期雨水
pH	无要求	6.75~7.75	5.8~6.8
电导率	μ S/cm	≤500	≤1200
浊度	NTU	≤0.35	≤7
化学需氧量（COD）	mg/L	≤50	≤50
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	mg/L	≤5	≤50

总硬度	mg/L	≤500	≤500
Ca ²⁺	mg/L	≤50	无要求
Mg ²⁺	mg/L	≤50	无要求
K ⁺	mg/L	≤5	无要求
Na ⁺	mg/L	≤10	无要求
氨氮	mg/L	≤1	≤20
SiO ₂	mg/L	≤1	≤10
总碱度	mg/L	≤200	无要求
Cl ⁻	mg/L	≤20	无要求
SO ₄ ²⁻	mg/L	≤10	无要求
总磷	mg/L	≤0.1	≤400
氟化物	mg/L	≤1	≤5

4.1.3 在处理设施故障时，废水应进入应急事故水池或缓存池。

4.1.4 漂洗水及母液预处理及膜处理工艺流程图见图 1。

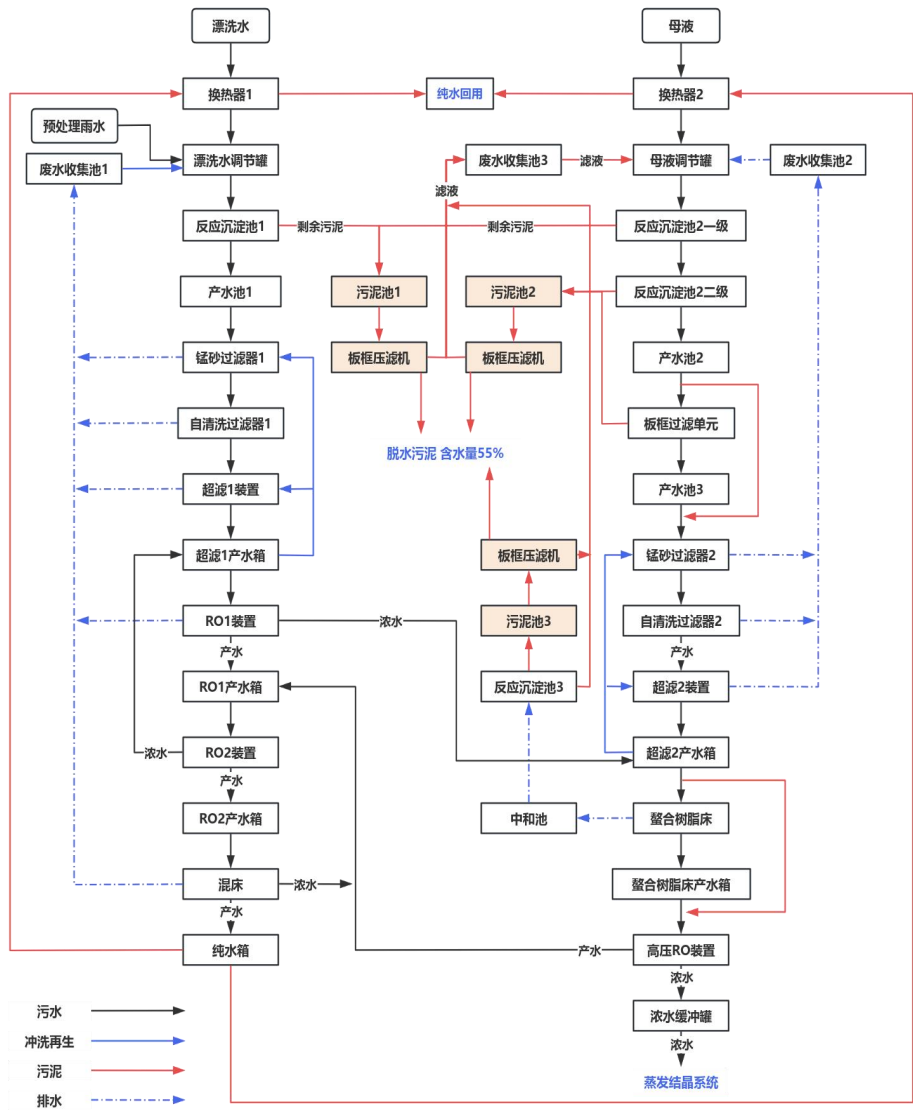


图 1 漂洗水及母液预处理及膜处理工艺流程图

4.2 漂洗水处理工艺

4.2.1 化学沉淀

- 4.2.1.1 废水经换热器降温至室温后收集进入漂洗水调节罐。
- 4.2.1.2 废水通过管道输送，加入氨水调节 pH=5~6，进入沉淀池 1 的一级混合反应池，再根据杂质分布情况投加双氧水， Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 被氧化形成高价金属离子。
- 4.2.1.3 废水输送至沉淀池 1 的二级混合反应池并继续投加氨水，调节 pH=8~9，使高价铁锰金属离子形成沉淀物。
- 4.2.1.4 反应沉淀池 1 在混凝池和絮凝池分别投加混凝剂 PFS、PAM 形成絮体之后进入沉淀区进行泥水分离，分离后的水进入产水池 1。
- 4.2.1.5 产水池 1 的水进入锰砂过滤器，去除残余的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及悬浮物
- 4.2.1.6 锰砂过滤器 1 出水进入自清洗过滤器 1，拦截大颗粒物质。

4.2.2 膜处理

- 4.2.2.1 自清洗过滤器 1 出水进入超滤 1 膜组，进一步去除水中的悬浮物、胶体、细菌、大分子有机物满足反渗透装置进水要求。
- 4.2.2.2 超滤 1 产水经超滤 1 产水箱缓存后输送至保安过滤器，再进入 RO1 膜组，截留各种有机物、盐分后的透过液流入 RO1 产水箱，RO1 浓水汇入母液处理系统的超滤 2 产水箱。
- 4.2.2.3 RO1 产水经保安过滤器过滤，再进入 RO2 膜组，截留各种盐分，进一步降低产水电导率，RO2 的透过液流入 RO2 产水箱，RO2 浓水则回流至超滤 1 产水箱。
- 4.2.2.4 RO2 产水至产水混床进一步去除水中阴阳离子，产水电导率 $\leq 10\mu\text{m}/\text{cm}$ ，进入纯水槽。

4.2.3 回用

- 4.2.3.1 纯水槽中的纯水使用时经换热器升温后输送至各用水单元。
- 4.2.3.2 反应沉淀池 1 污泥进入污泥池 1，经过高压隔膜压滤机进行污泥脱水，泥饼输送到污泥斗暂存后，由污泥车外运处理。
- 4.2.3.3 滤液自流进入集水池 3，再打入母液调节罐。
- 4.2.3.4 集水池 1 收集的废水进入漂洗水调节罐。

4.3 母液处理工艺

4.3.1 化学沉淀

- 4.3.1.1 母液经换热器降温至室温后收集进入储罐。
- 4.3.1.2 母液通过管道输送，加入氨水调节 pH=5~6，进入沉淀池 2 一级的一级混合反应池，再投加双氧水， Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 被氧化形成高价金属离子。
- 4.3.1.3 母液输送至沉淀池 2 一级的二级混合反应池并继续投加氨水，调节 pH=8~9，使高价铁锰金属离子形成沉淀物。
- 4.3.1.4 反应沉淀池 2 一级在混凝池和絮凝池分别投加混凝剂 PFS、PAM 形成絮体之后进入沉淀区进行泥水分离，分离后的水进入沉淀池 2 二级。
- 4.3.1.5 沉淀池 2 二级中再次投加氨水，调节 pH=8~10，使镁离子和铵根离子形成磷酸铵镁沉淀。
- 4.3.1.6 反应沉淀池 2 二级在混凝池和絮凝池分别投加混凝剂 PFS、PAM 形成絮体之后进入沉淀区进行泥水分离，分离后的水进入产水池 2。
- 4.3.1.7 产水池 2 出水经高压隔膜压滤机过滤，滤液自流进入产水池 3。滤后污泥输送至污泥池 2。

4.3.1.8 产水池 3 污水进入锰砂过滤器 2。去除残余的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及悬浮物。

4.3.1.9 锰砂过滤器 2 出水进入自清洗过滤器 2，拦截大颗粒物质。

4.3.2 膜处理

4.3.2.1 自清洗过滤器 2 出水进入超滤 2 膜组, 进一步去除水中的悬浮物、胶体、细菌、大分子有机物满足反渗透装置进水要求。

4.3.2.2 超滤 2 产水经超滤 2 产水箱缓存后进入螯合树脂床除硬，产水硬度值 $>10\text{mg/L}$ ，再输送至保安过滤器过滤。

4.3.2.3 滤出液进入高压 RO 膜组，进一步截留各种有机物、盐分后的透过液流入 RO1 产水箱，RO 浓水汇入浓水缓冲罐，输送至蒸发结晶系统。

4.3.3 污泥处理

4.3.3.1 反应沉淀池 2 一级污泥经过污泥排放泵提升进入污泥池 1，与漂洗水的污泥合并处理。

4.3.3.2 反应沉淀池 2 二级污泥进入污泥池 2，输送至高压隔膜压滤机进行污泥脱水，泥饼输送到污泥斗暂存后，由污泥车外运处理。滤液自流进入集水池 3。

4.3.3.3 废水收集池 2 收集母液系统排水打入母液调节罐。

4.3.3.4 螯合树脂的经加药处理后，沉淀充分絮凝后进入沉淀区进行泥水分离，分离后的水流入集水池 3；一体化沉淀池产生的污泥，通过污泥排放泵提升至污泥池 3。

4.3.3.5 污泥池 3 污泥输送至高压隔膜压滤机进行污泥脱水，泥饼输送到污泥斗暂存后，由污泥车外运处理。滤液自流进入集水池 3。

4.4 蒸发结晶

4.4.1 硫酸铵蒸发结晶工艺流程图见图2。

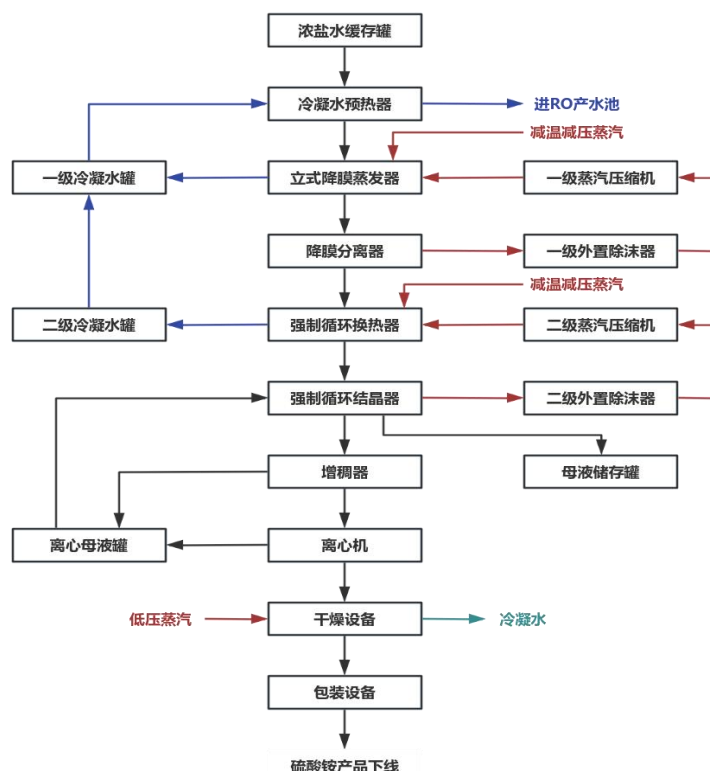


图 2 硫酸铵蒸发结晶工艺流程图

- 4.4.2 高压 RO 浓水浓缩液经浓盐水缓存罐，输送 MVR 蒸发结晶系统，物料经过冷凝水预热，与蒸发结晶产生的冷凝水换热，利用冷凝水预热使料液升温。
- 4.4.3 料液进入立式降膜蒸发器中蒸发浓缩提高浓度到 35%~50%，
- 4.4.4 料液经浓缩液转料泵输送至强制循环结晶器中进一步蒸发并结晶析出硫酸铵，结晶器设盐腿进行淘洗，以提高结晶盐的纯度，浆料在强制循环结晶器的盐脚经排料泵排入硫酸铵增稠器。
- 4.4.5 经增稠器提高固液比后的晶浆，再进入离心机中离心分离脱水，离心分离得到的结晶为硫酸铵结晶单盐（含水率≤5%）。
- 4.4.6 经过干燥装置筛分破碎，然后由全自动包装机包装。
- 4.4.7 母液从蒸发结晶中定量排出，进入母液存储罐（储罐做保温伴热并带搅拌器）缓存，待进一步蒸发干燥。

表 3 硫酸铵产品指标

序号	项目	单位	指标
1	氮	%	≥20.5
2	S	%	≥24
3	游离酸（H ₂ SO ₄ ）	%	≤0.05
4	水分	%	≤0.5
5	水不溶物	%	≤0.5
6	Cl ⁻	%	≤1.0

5 环境保护和职业安全要求

5.1 废气控制

- 5.1.1 漂洗水处理、母液处理、蒸发结晶处理单元产生的废气通过收集管网，在引风机的负压抽入，进入酸洗塔，与酸洗塔循环液接触去除废气中的碱性有害成分，处理之后的废气通过烟囱达标排入大气。酸洗喷淋塔属两相逆向流填料吸收塔。
- 5.1.2 除臭宜采用生物吸附、生物过滤、活性炭吸附、碱洗等工艺，根据废气浓度、组分及处理规模选择适配工艺。
- 5.1.3 废水处理设施的恶臭气体排放浓度应符合 GB 14554 和地方相关标准的规定。
- 5.1.4 净化后排放的气体应符合 GB 16297 的有关规定，有行业排放标准或地方污染物排放标准的应满足相应要求。
- 5.1.5 曝气过程中产生的泡沫，宜采取喷淋水或消泡剂等方式抑制。

5.2 噪声和振动控制

- 5.2.1 废水处理站噪声控制应符合 GB/T 50087 的有关规定，厂界噪声控制应符合 GB 12348 的有关规定。
- 5.2.2 设备间、鼓风机房噪声和振动的控制设计应符合 GB 50040 的有关规定。
- 5.2.3 设备间应具有良好的隔声和消声设计，选用性能良好的声学材料进行防护。
- 5.2.4 机械设备的安装应配备隔振、隔声、消声等噪声和振动控制措施。

5.3 职业安全

- 5.3.1 职业安全卫生应符合国家现行标准 GB/T 12801 的有关规定。

- 5.3.2 工作人员应强化安全意识，工作人员应进行职业卫生、劳动安全培训。
 - 5.3.3 对工作人员应定期进行健康检查并建立健康档案。
 - 5.3.4 在制定的、有标志的明显位置应配备必要的防护救生用品及药品，并有专人管理维护。
 - 5.3.5 在所有存在安全事故隐患的场所，应设置明显的安全标志及环境卫生设施设置标志，其标志设置应按现行国家标准 GB 2893.5、GB 2894 的相关规定。
-