

ICS XXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX-XXXX

磷酸铁废水资源化处理和循环利用技术规范

Technical specifications for resource utilization and recycling of iron phosphate wastewater

(征求意见稿)

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 术语和定义	1
4 总体要求	2
5 处理技术	2
6 污染防控要求	8
附录 A （资料性）磷酸铁废水资源化利用推荐工艺流程	10
图 1 磷酸铵镁法预处理工艺流程	3
图 2 石灰法预处理工艺流程	4
图 3 多介质过滤工艺流程	4
图 4 超滤工艺流程	5
图 5 反渗透工艺流程	6
图 6 多效蒸发工艺流程	7
图 7 机械式蒸汽再压缩（MVR）工艺流程	8
图 A.1 铵法磷酸铁产生的废水推荐工艺流程图	10
图 A.2 钠法磷酸铁产生的废水推荐工艺流程图	11
表 1 回用水水质要求	2
表 2 副产硫酸铵要求	2
表 3 副产磷酸铵要求	2
表 B.1 石灰法预处理工艺流程	12

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》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：铜陵纳源材料科技有限公司、北京清新环境技术股份有限公司、福安青美能源材料有限公司、中国五环工程有限公司、池州西恩新材料科技有限公司、宝武水务科技有限公司、山东彩客新材料有限公司、安徽绿沃循环能源科技有限公司、河南佰利新能源材料有限公司、湖北兴友新能源科技有限公司、南通大通宝富风机有限公司、鲁信天地人环境科技（安徽）集团有限公司。

本文件主要起草人：陈竹、姚海宙、吴宝刚。

磷酸铁废水资源化处理和循环利用技术规范

1 范围

本文件规定了磷酸铁废水资源化处理和循环利用的总体要求、处理技术、污染防治要求。
本文件适用于磷酸铁生产制造过程中磷酸铁废水的资源化处理与循环利用。

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，仅该日期的对应版本适用本文件；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 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
GB/T 10205 磷酸一铵、磷酸二铵
GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
GB/T 19249 反渗透水处理设备
GB 31573 无机化学工业污染物排放标准
GB 50014 室外排水设计标准
GB 50141 给水排水构筑物工程施工及验收规范
HJ/T 248 多层滤料过滤器
HJ/T 270 环境保护产品技术要求 反渗透水处理装置
HJ/T 271 环境保护产品技术要求 超滤装置
HJ/T 369 环境保护产品技术要求 水处理用加药装置
HJ 2006 污水混凝与絮凝处理工程技术规范
HJ 2008 污水过滤处理工程技术规范
HJ 2015 水污染治理工程技术导则
HJ 2016 环境工程 名词术语
HG/T 5744 工业硫酸铵
QB/T 5874 机械蒸汽再压缩（MVR）制盐技术规范

3 术语和定义

HJ 2016 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

磷酸铁废水 iron phosphate wastewater

磷酸铁废水是指在磷酸铁生产过程中产生的工业废水，主要包括母液废水和洗涤废水，磷酸铁废水中含有大量的重金属离子、硫酸根离子、磷酸根离子等，属于高盐无机废水。

3.2

磷酸铁废水资源化处理和循环利用 resource treatment and recycling of iron phosphate wastewater

磷酸铁废水经过处理后，达到生产用水水质要求，电导率 $\leq 10\mu\text{s}/\text{cm}$ ， $\text{pH}=6\sim 7$ 后循环利用于工业生产，其盐类副产品达到相关要求后作为工业原料资源化利用。

4 总体要求

- 4.1 磷酸铁废水资源化处理和循环利用技术的选择应遵循先进可行、成熟可靠、高效节能、二次污染少、系统运行稳定等原则。
- 4.2 磷酸铁废水资源化处理和循环利用技术应根据废水水质情况、循环利用水质要求、资源化产品品质要求等进行选择。
- 4.3 磷酸铁废水资源化处理和循环利用工艺可采用药剂软化、介质过滤、超滤膜处理、反渗透膜处理、蒸发结晶技术中的一种或几种技术组成，磷酸铁废水资源化处理和循环利用推荐工艺流程图见附录 A。
- 4.4 磷酸铁废水进行资源化处理和循环利用时，其回用水和副产品应符合相应的标准要求：
- a) 回用水水质应达到以下要求：

表 1 回用水水质要求

序号	项目	指标要求
1	pH	6~7
2	电导率	$\leq 10\ \mu\text{s}/\text{cm}$

- b) 副产硫酸铵应达到以下要求：

表 2 副产硫酸铵要求

序号	项目	指标要求
1	硫酸铵含量	$\geq 98\%$
2	水分	$< 2\%$

- c) 副产磷酸铵应达到以下要求。

表 3 副产磷酸铵要求

序号	项目	指标要求
1	磷酸铵含量	$\geq 80\%$
2	水分	$< 5\%$

- 4.5 磷酸铁废水资源化处理和循环利用设施和相关构筑物的设计应符合 GB 50014 的相关规定。

5 处理技术

5.1 磷酸铵镁法预处理

5.1.1 基本原理

磷酸铵镁法预处理根据溶度积原理，投加化学药剂于废水中，使之与水中的钙镁离子发生反应生产难溶化合物如磷酸铵镁 MgNH_4PO_4 、磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，去除钙镁离子，避免反渗透膜浓水出现结垢问题。

5.1.2 工艺流程

母液废水进入一级反应池，加入氨水调节 pH 至 4.5~5.5，废水中镁离子、磷酸根离子和加入的氨水反应生成磷酸铵镁沉淀，一级反应池出水进入板框压滤，固液分离后进入二级反应池，继续加入氨水调节废水 pH 值至 8.5 左右，生成磷酸铵镁的同时去除水中的钙镁离子，二级反应池出水进入沉淀池，上清液进入下一步处理工序，沉淀池底部污泥经浓缩后送至污泥处理系统。

漂洗水进入漂洗水反应池，加入氨水调节废水 pH 值至 8.5 左右，出水进入漂洗水沉淀池，上清液进入下一步处理工序，沉淀池底部污泥经浓缩后送至污泥处理系统。

磷酸铵镁法预处理工艺流程见图 1。

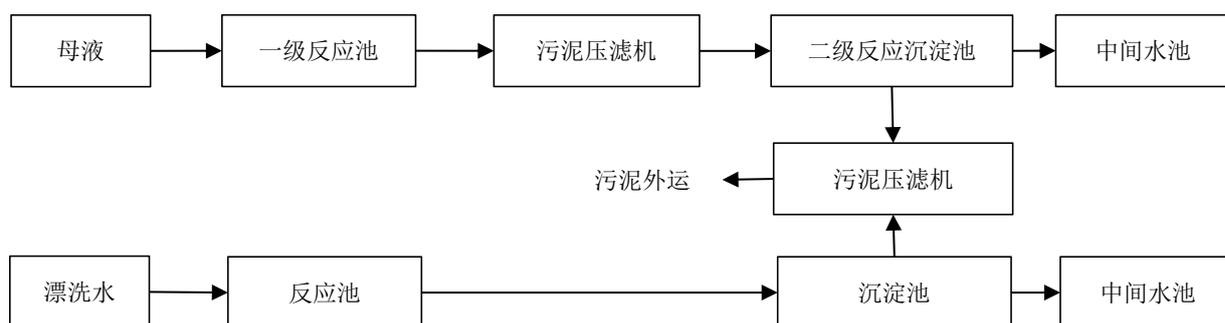


图 1 磷酸铵镁法预处理工艺流程

5.1.3 工艺控制参数

- 母液废水一级反应 pH: 4.5~5.5; 二级反应 pH: 8.5; 反应时间: 1h~2h; 沉淀时间: 4h~8h;
- 漂洗水反应 pH: 8.5~9.5; 反应时间: 1h~2h; 沉淀时间: 4h~8h;

5.1.4 主要设备

反应池、沉淀池、搅拌设备、刮泥设备、污泥浓缩池、污泥压滤机、加药泵，进水泵等。

5.2 石灰法预处理

5.2.1 基本原理

石灰法预处理根据溶度积原理，投加化学药剂于废水中，使之与水中的硫酸根离子发生反应生产难溶化合物如硫酸钙 CaSO_4 、氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，去除钙镁和磷酸根离子，避免反渗透膜浓水出现结垢问题。

5.2.2 工艺流程

废水进入中和池，加入石灰调节 pH 至 9.5，废水中镁离子、磷酸根离子和石灰反应生成氢氧化镁、硫酸钙、磷酸钙沉淀，中和池出水进入絮凝池，投加絮凝剂后进入管式膜，管式膜产水进入中间水池后用于下一步工序；管式膜浓水进入污泥压滤机固液分离，污泥外运，滤液回流至中和池。

石灰法预处理工艺流程见图 2。

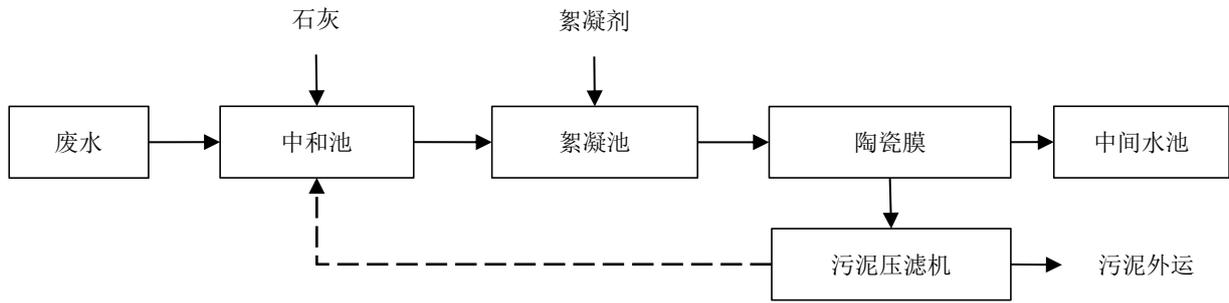


图 2 石灰法预处理工艺流程

5.2.3 工艺控制参数

- a) 废水反应 pH: 9.5; 反应时间: 1h~2h;
- b) 陶瓷膜通量 100~150 L/m² · h;

5.2.4 主要设备

中和池、絮凝池、搅拌设备、管式膜、污泥压滤机、加药泵，进水泵等。

5.3 多介质过滤

5.3.1 基本原理

多介质过滤是利用过滤介质（如石英砂、无烟煤等）对废水中进行强制过滤，以达到去除水中悬浮物等固体的工艺。

5.3.2 工艺流程

废水由增压泵加压进入多介质过滤器，水中悬浮物由于过滤作用得以去除，当过滤器压差升高需进行反洗，可采用水反洗、气反洗及气水联合反洗，反洗水使用过滤产水，反洗完成后，重新投入使用。多介质过滤工艺流程见图 3。

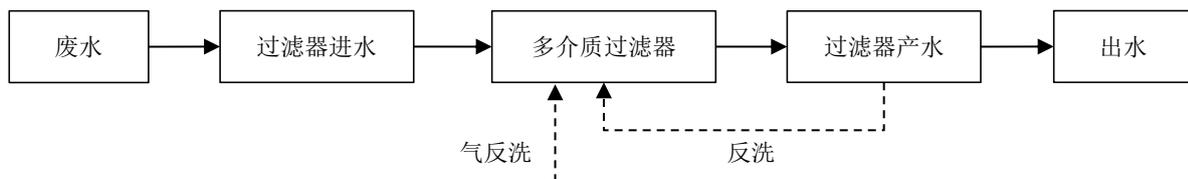


图 3 多介质过滤工艺流程

5.3.3 工艺控制参数

- a) 介质类型: 石英砂、无烟煤;
- b) 过滤速度: 6m/h~10m/h;
- c) 反冲洗周期: 12h~24 h;
- d) 水反洗强度: 10L/(s·m²)~15 L/(s·m²);
- e) 气反洗强度: 10L/(s·m²)~15 L/(s·m²);
- f) 滤后出水浊度: ≤5NTU。

5.3.4 主要设备

多介质过滤器、给水泵、反洗水泵、反洗风机等。

5.4 超滤

5.4.1 基本原理

超滤是一种膜分离技术，超滤过滤过程是以膜两侧压差为驱动力，以机械筛分原理为基础的一种溶液分离过程，使用压力通常为 0.01 MPa~0.3 MPa，筛分孔径 0.01 μ m~0.1 μ m。

5.4.2 工艺流程

废水加压进入超滤装置，经超滤膜过滤后，产水进入产水池，浓水排至浓水收集池。超滤装置间隔一定时间，进行反洗、气洗、化学加强反洗中的一种或者几种，当反洗后，标准化膜压差上升 1bar 或者标准化产水量下降 25%时，应进行化学清洗，清洗后系统重新投入使用。化学清洗效果较差时，应分析膜污堵原因，针对膜污堵原因，采用特种膜清洗剂进行化学清洗，以及增加相应的预处理措施。

超滤工艺流程见图 4。

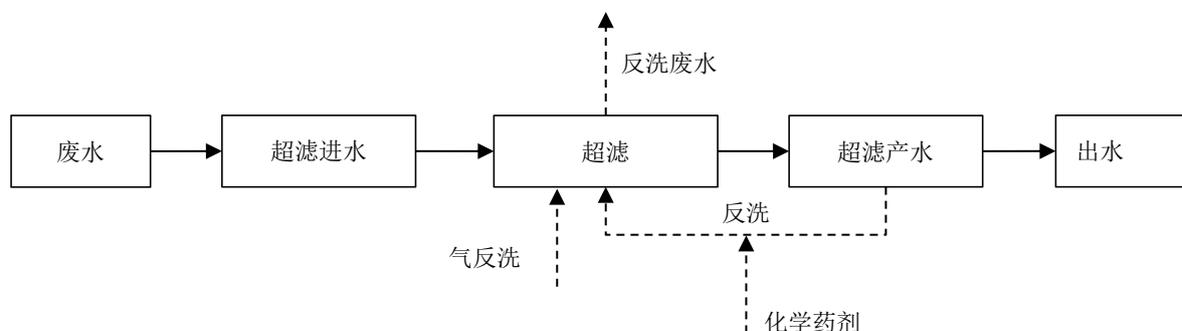


图 4 超滤工艺流程

5.4.3 工艺控制参数

- a) 进水 pH: 4~11;
- b) 进水温度: 20℃~40℃;
- c) 运行通量: 40 L/m²·h~50 L/m²·h。

5.4.4 主要设备

超滤装置、反洗装置、化学清洗装置、加药装置、压缩空气储罐、水泵等。

5.5 反渗透

5.5.1 基本原理

反渗透是一种以压差为推动力，从溶液中分离出水的膜分离工艺。对膜一侧的溶液施加压力，当压力超过它的渗透压时，水会逆着自然渗透的方向反向渗透。从而在膜的低压侧得到低盐水，高压侧溶液被浓缩为浓水。

5.5.2 工艺流程

废水经低压泵进入保安过滤器过滤，然后再经高压泵加压后进入反渗透装置，低盐的产水进入产水池，浓水进入浓水池。反渗透装置运行之前，应先对膜组件进行冲洗。当反渗透膜标准化压差升高 15% 或者标准化产水量降低 10%时，进行化学加药清洗，清洗后系统重新投入使用。化学清洗效果较差时，

应分析膜污堵原因，针对膜污堵原因，采用特种膜清洗剂进行化学清洗，以及增加相应的预处理措施。
反渗透工艺流程见图 5。

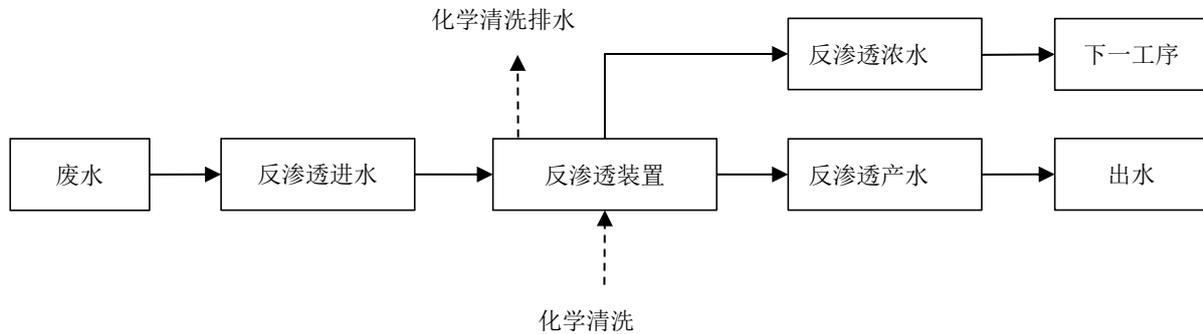


图 5 反渗透工艺流程

5.5.3 工艺控制参数

- a) 进水 pH: 2~11;
- b) 进水温度: 20℃~35℃;
- c) 进水 SDI: ≤3;
- d) 运行通量: 一级反渗透≤17 L/m²·h, 二级反渗透≤22 L/m²·h, 浓水反渗透≤12 L/m²·h。

5.5.4 主要设备

反渗透装置、反渗透冲洗装置、加药装置、化学清洗装置、水泵、高压泵、段间增压泵等。

5.6 多效蒸发

5.6.1 基本原理

多效蒸发是将前效的二次蒸汽作为下一效加热蒸汽的串联蒸发操作。在多效蒸发中，各效的操作压力、相应的加热蒸汽温度与溶液沸点依次降低。

5.6.2 工艺流程

浓盐水由进料泵输送经冷凝水预热后进入一效蒸发，一效浓缩液出料到二效，二效浓缩液出料到三效，如此递进直至进入末效浓缩至过饱和后排出晶浆到稠厚器，然后通过离心机分离出固体盐去干燥，离心母液废水则根据水质情况选择性回到系统或者排出系统去母液废水干化等装置。

生蒸汽进入一效加热器壳程与废水进行间接换热，一效壳程产生的一次冷凝水通过泵输送与物料发生二级预热后排出系统作为软化水等使用。自一效分离器开始，各效分离器产生的二次蒸汽分别进入后一效加热器壳程与物料换热，直至末效分离器产生的二次蒸汽去往冷凝器进行冷凝。而从二效至末效加热器壳程冷凝下来的二次冷凝水与末效冷凝器冷凝下来的凝结水一起经过冷凝水罐收集后再通过泵输送与物料发生一级预热后排出系统。

多效蒸发工艺流程见图 6。

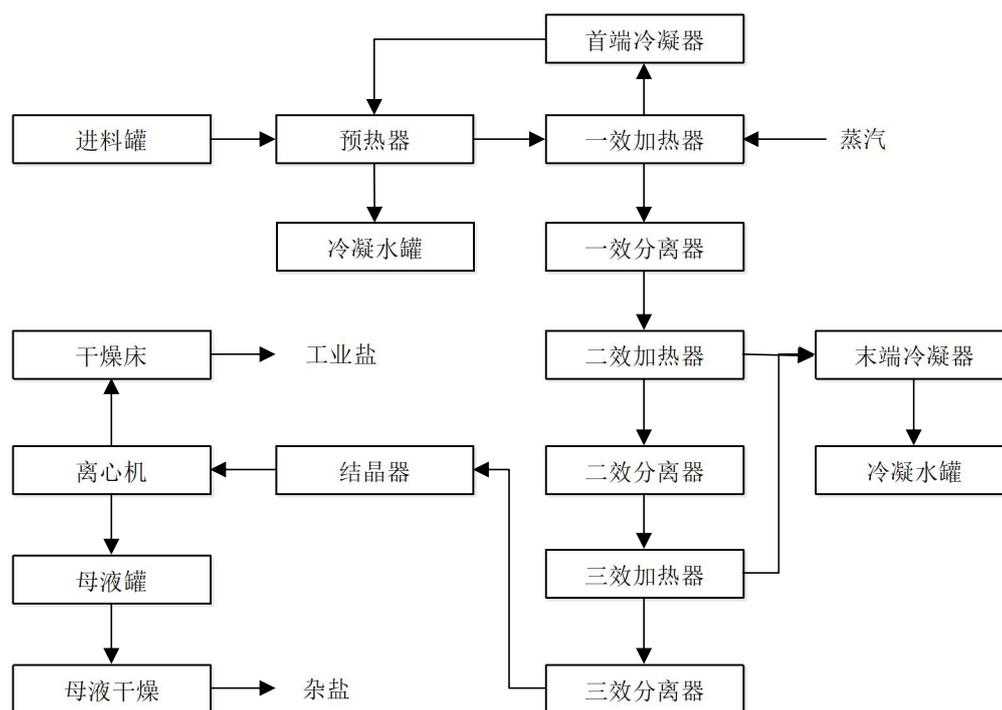


图 6 多效蒸发工艺流程

5.6.3 工艺控制条件

- 进水 pH: 6~10;
- 进水碱度: <100mg/L;
- 浓缩液硬度: <2000mg/L;
- 蒸发温度: 50℃~120℃;
- 蒸发压力: -87KPa~98KPa;
- 蒸发效数: 2~4 效;
- 蒸发压力: -50kPa~0kPa;
- 蒸发强度: 70m²/t~90m²/t 水;
- 蒸汽消耗: 250kg/t~500kg/t 水。

5.6.4 主要设备

进料罐、进料泵、预热器、加热器、分离器、结晶器、循环泵、冷凝器、转料泵、出料泵、离心机、母液废水泵、真空泵等。

5.7 机械式蒸汽再压缩 (MVR)

5.7.1 基本原理

机械蒸汽再压缩技术 (MVR) 是将二次蒸汽经压缩机压缩后, 压力、温度升高, 热焓增加, 然后再回送到蒸发器的加热器当作加热蒸汽使用的一项节能技术。

5.7.2 工艺流程

浓盐水由进料泵输送经冷凝水预热后进入 MVR 蒸发器, 在蒸发器中不断浓缩至过饱和状态, 在分

离器（结晶器）中由出料泵排出至稠厚器，在通过离心机分离出固体等盐去干燥，离心母液废水则根据水质情况选择性回到系统或者排出系统外至母液废水干化等装置。

二次蒸汽经过压缩机增温增压后进入加热器壳程与物料换热，加热器壳程产生的二次冷凝水通过泵输送与物料发生预热回收热量后排出系统。分离室产生的二次蒸汽再进入压缩机增温增压后重复利用，系统启动时需补充生蒸汽作为启动热源，系统稳定后补充少量蒸汽维持系统稳定。

机械式蒸汽再压缩（MVR）工艺流程见图 7。

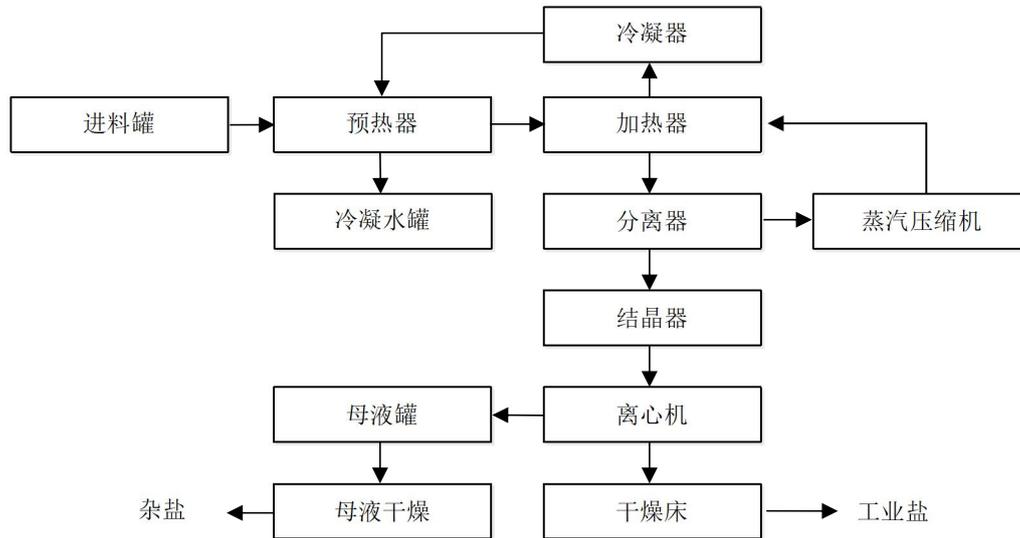


图 7 机械式蒸汽再压缩（MVR）工艺流程

5.7.3 工艺控制参数

- a) 进水 PH: 6~10;
- b) 进水碱度: <100mg/L;
- c) 浓缩液硬度: <2000mg/L;
- d) 蒸发温度: 80℃~100℃;
- e) 蒸发压力: -50kPa~0kPa;
- f) 蒸发强度: 75m²/t~95m²/t 水;
- g) 换热系数: 750kcal/m²·h·℃~1200kcal/m²·h·℃;
- h) 蒸汽补充量: 80kg/t~120kg/t 水;

5.7.4 主要设备

进料罐、预热器、加热器、分离器、循环泵、结晶器、冷凝器、出料泵、稠厚器、离心机、母液废水泵、真空机组、压缩机等。

6 污染防控要求

6.1 废气

在处理处置过程中产生废气，主要为反应池中加入氨水后可能产生氨气逃逸，必须进行处理，排放应符合 GB 31573-2015 的要求。

6.2 废盐

在资源化利用过程中产生母液杂盐，杂盐中主要成分包括钠离子、铵根离子、氯离子、硫酸根离子、磷酸根离子等多种成分，应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行无害化处理或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；

镁，实现氨氮的资源化利用。

A.1.2 铵法生产磷酸铁产生的废水结晶单元，宜采用蒸发结晶生产硫酸铵，冷却结晶生成磷酸铵，以提高副产盐的品质，从而实现资源化利用。

A.2 钠法生产磷酸铁产生的废水处理工艺，其资源化利用推荐工艺流程见图 A.2:

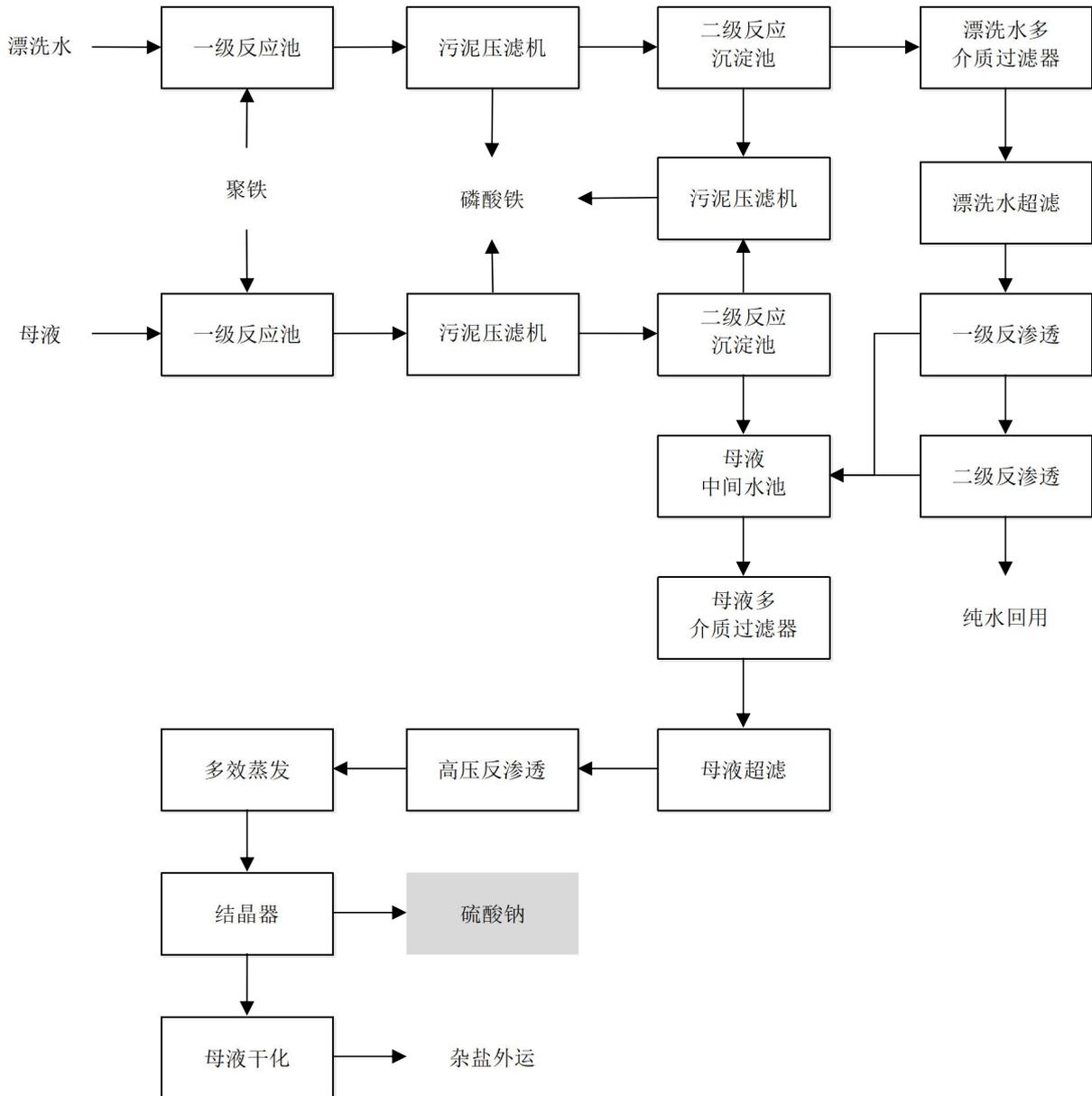


图 A.2 钠法生产磷酸铁产生的废水推荐工艺流程图

A.2.1 钠法生产磷酸铁产生的废水中含有钠离子较多，宜采用石灰法进行预处理。

A.2.2 钠法生产磷酸铁产生的废水结晶单元，宜采用蒸发结晶生产硫酸钠，以实现资源化利用。

附录 B

(资料性)

表 B.1 铵法生产磷酸铁产生的废水与钠法生产磷酸铁产生的废水处理工艺

工艺段	铵法磷酸铁生产废水处理工艺	钠法磷酸铁生产废水处理工艺
预处理阶段	采用磷酸氢镁法进行预处理，向废水中投加氨水，将 pH 值调节至 8.5	采用石灰法进行预处理，向废水中投加石灰，将 pH 值调节至 9.5
蒸发结晶阶段	膜浓缩产生的浓液经冷却结晶产生磷酸铵，蒸发结晶生产硫酸铵	膜浓缩后蒸发结晶生产硫酸钠