

# 三元前驱体生产废水的蒸发结晶前处理优化

吴越

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 某公司三元前驱体生产废水主要来自萃取系统和合成系统,其中合成系统产生的硫酸钠废水碱度较高,几乎不含重金属及有机物;萃取系统的废水则成分较为复杂,含有  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等杂质离子和有机成分。原料液中的杂质、有机成分以及 pH 值对蒸发结晶过程产生较大影响。因此,某公司的蒸发结晶前处理工艺采用去除有机物、重金属和调节 pH 值的措施处理原料液。通过分析蒸发结晶前处理工艺中除有机物工序、除重金属工艺和 pH 值调节工序存在的问题,针对性地提出了优化建议。

[关键词] 三元前驱体; 废水; 蒸发结晶前处理; 硫酸钠; 除重金属; 除有机物; 结晶生长; 共沉淀法

[中图分类号] X703 [文献标志码] B [文章编号] 1008-5122(2021)04-0058-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.04.014

## An Optimization for the Process of Treating Ternary Precursor Production Effluent before Evaporative Crystallization

WU Yue

**Abstract:** The process effluent of a ternary precursor manufacturer mainly comes from its extraction system and synthesis system; the sodium sulfate effluent from the synthesis system has high alkalinity, and contains almost no heavy metals or organics; the extraction effluent is more complex, containing impurity organics and ions, including  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . The impurities, organics, and pH value of the feed solution have a considerable effect on the evaporative crystallization process. Therefore, in the pre-evaporative crystallization treatment process, a series of unit operations were conducted by the manufacturer to remove the organics, heavy metals, and regulate the pH value of the feed solution. The issues in these unit operations were analyzed and suggestions for optimizing the process were made accordingly.

**Key words:** ternary precursor; effluent; pre-evaporative crystallization treatment; sodium sulfate; heavy metals removal; organics removal; crystal growth; co-precipitation

## 0 前言

三元前驱体是锂离子电池三元正极材料的主要生产原料。目前,主流的三元前驱体生产工艺是共沉淀法,即利用氨碱液创造沉淀和络合环境,将  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  按一定比例实现原子级的共沉淀

反应<sup>[1]</sup>。三元前驱体的生产废水主要来自萃取系统和合成系统,流量较大,以硫酸钠为主要成分,还含有杂质离子和有机物等物质,直接排放会污染环境。随着环保要求的日益严格及“零排放”理念的深入,对三元前驱体的生产废水进行综合处理势在必行。

目前,主要采用热法蒸发结晶的方式处理硫酸钠废水<sup>[2]</sup>,这种方式不仅可以节约大量用水,而且能得到具有一定经济价值的元明粉副产品。从经营角度来说,这种方法的产出可以基本覆盖生产成本,实现环保价值和经济价值的统一,而副产品元明粉的质量决定了其市场和价格。为保证元明粉的品

[收稿日期] 2021-03-03

[作者简介] 吴越(1989—),男,江苏徐州人,硕士,工程师,主要从事制酸和“三废”处理的工程设计及管理工作。

[引用格式] 吴越. 三元前驱体生产废水的蒸发结晶前处理优化[J]. 有色冶金节能,2021,37(4):58-61.

质,维持蒸发结晶系统的稳定运行,需要在蒸发结晶前对溶液进行有效的前处理。本文基于某企业三元前驱体废水的特点分析,介绍原料液中的杂质成分、有机成分和 pH 值对蒸发结晶过程的影响,并通过分析蒸发结晶前处理工艺中除有机物工序、除重金属工艺和 pH 值调节工序存在的问题,针对性地提出了优化建议。

## 1 三元前驱体生产废水的特点

以某三元前驱体生产企业为例,其系统产生的废水量约为  $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ ,主要参数见表 1。其中,合

表 1 三元前驱体生产废水情况

废水来源	废水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	成分							
		$\text{Na}^+ /$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Ni}^{2+} /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Mn}^{2+} /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Zn}^{2+} /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{F}^- /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Cl}^- /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	有机物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
萃取系统	1 000	44	100	10	10	<2	<2	100	约 8
合成系统	2 000	43	—	—	—	—	—	—	约 13.5

## 2 料液成分对蒸发结晶的影响

硫酸钠蒸发结晶是一个复杂的过程,原料液成分对蒸发结晶产生重要的影响。

### 2.1 杂质离子的影响

#### 2.1.1 产生蒸发器结垢

蒸发器的结垢物可分为水溶性垢和不溶性料垢<sup>[3]</sup>。水溶性垢主要是硫酸钠在高温加热管表面析出的产物;而不溶性料垢主要是料液沉淀并吸附在壁面形成的金属离子。二者均会导致蒸发器的传热效率降低、蒸发能力下降。

#### 2.1.2 影响结晶生长

杂质对结晶过程的影响比较复杂,可能影响溶液的过饱和度和稳定性,或在诱导期内影响晶体成核,或影响晶体的生长速率和晶体形貌,也可能影响晶体的团聚过程<sup>[4]</sup>,具体影响的方向和程度需要进行针对性试验才能确认。从晶体生长方面看, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶体的晶格与杂质的晶格不同,在正常情况下两者不容易相互吸附和粘结;但当杂质成分逐渐富集时, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶格还未来得及成长,杂质就进入了晶核的凹角处形成包藏,导致 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶格发生畸变,晶体难以长大,颗粒细小<sup>[5]</sup>。

#### 2.1.3 影响产品纯度

一方面,杂质成分在硫酸钠晶体中形成的包藏

成系统产生的硫酸钠废水浓度约 13%,碱度较高,几乎不含重金属及有机物,比较干净;来自萃取系统的废水则成分较为复杂,其主要是萃取转皂产生的硫酸钠溶液,除了含有约 13% 的硫酸钠外,还含有  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等杂质离子,并且还夹带了萃取系统的有机成分。

该废水中的有机成分表观存在形式有三种:一部分是夹带在溶液中的有机油相,其分散性较差,静置后会析出并漂浮在液面上;一部分则是分散在水相中的细小油滴,形成较稳定的乳浊液;还有一部分是溶解在溶液中的可溶性有机物。

导致产品纯度降低;另一方面,离心后的湿晶体仍夹带少量溶液,干燥后该夹带溶液中的杂质成分也混入产品中,使得产品纯度降低。

#### 2.1.4 腐蚀设备

$\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  都是具有较强腐蚀性的离子。当  $\text{Cl}^-$  吸附在金属表面产生富集,会对金属表面的氧化膜造成破坏,尤其是在酸性环境中, $\text{Cl}^-$  会在金属表面形成氯化物盐层,导致点腐蚀、应力腐蚀、孔蚀失和缝隙腐蚀,并且温度越高其腐蚀能力越强<sup>[6-7]</sup>,因此常规不锈钢无法耐受  $\text{Cl}^-$ 。钛材对  $\text{Cl}^-$  具有一定的耐受性,但  $\text{F}^-$  的存在会破坏钛材表面的氧化物膜,造成钛材的整体腐蚀<sup>[8]</sup>。但  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的腐蚀能力与其浓度、pH、温度、溶解氧等因素有关<sup>[7]</sup>,可以通过控制系统处于碱性环境,降低离子浓度、蒸发温度、溶解氧量等措施减弱其腐蚀性,并综合选用钛材、双相钢、合金钢等材料。

### 2.2 有机物的影响

#### 2.2.1 料液起泡溢流

泡沫是气体分散在液相中形成的分散体系,是由于表面作用形成的。蒸发产生的二次蒸汽上升至料液表面,被连续液膜分开形成气泡。通常情况下,这些气泡并不稳定,会扩大并破裂,但当料液中存在有机物等成分时,循环浓缩后的溶液粘度增大,使得气泡的液膜强度提高,稳定性

增强,气泡的形成量剧增。此外,有机成分还降低了液膜的表面张力,使气泡的半径减小,液膜厚度增大,稳定性增强。上述作用导致蒸发器内的气泡稳定堆积形成泡沫,并最终导致起泡溢流<sup>[9-10]</sup>。

起泡溢流会给生产带来严重的问题:一方面,物料进入二次蒸汽冷凝水中,导致料液流失、冷凝水水质变差等问题;另一方面,对于 MVR 蒸发而言,二次蒸汽中夹带的盐会附着在蒸汽压缩机叶片上,影响压缩机的安全使用。

### 2.2.2 影响结晶生长

晶体粒度控制是提高产品质量的重点,其实质就是抑制初级成核、延长晶体成长、减小二次成核。有机成分对晶体成核和生长过程的影响显著,可改变溶液的表面自由能,改变晶体成核的条件,降低成核速率,严重时甚至导致不出现结晶。在晶体生长中,有机成分吸附在晶面上,降低了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子在晶体表面的扩散和聚集,阻碍晶体的生长速率,导致晶体产品的粒径细小<sup>[4,11]</sup>。

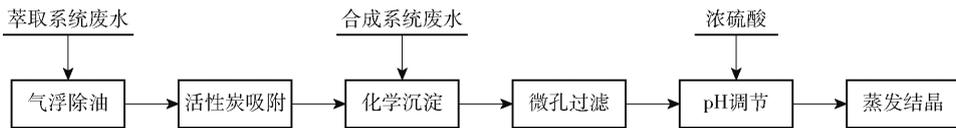


图1 蒸发结晶前处理流程

### 3.1 去除有机物工序

通过脱除原料液中的有机物,可以大幅降低有机物在循环系统内的累积速度,改善蒸发和结晶条件。该系统采用了两级除油措施,即先进行气浮除油,再进行活性炭吸附除油。气浮除油是利用溶气泵将空气混入循环溶液中,再将溶气后的溶液送回溶液主体,通过合理的分布将气体均匀释放出来,然后由气泡将溶液中的细小油滴带到溶液表面,通过澄清使有机油相析出并分离。对于气浮除油后的溶液,再通过活性炭吸附进一步脱除残留的有机物。

实际运行中发现,该系统的气浮除油效果不佳,导致活性炭吸附除油的压力增大,需要频繁更换活性炭,不仅增加了活性炭消耗,而且增大了工作强度。其原因可能包括:1) 萃取系统包括镍、锰、钴、钨等多条萃取线,产生的废水的有机成分不一,除了含有分散的油相外,还含有可溶性有机物,导致气浮除油的效果下降;2) 析出的浮油在空气中静置约1d后,会被氧化,粘度大幅增加,导致排放不畅,部分油污粘附在池壁上;3) 萃取系统送入的溶液中实际有

### 2.2.3 影响产品白度

在循环浓缩中,萃取系统带入的有机成分导致COD大幅度提高,循环液的颜色逐渐变为酱油色,且有机成分附着在产品上,使得产品白度较差。

### 2.3 pH值的影响

元明粉的结晶质量与溶液pH值相关。研究表明,当 $\text{pH} > 10$ 时,硫酸钠在蒸发中的结晶困难,结晶的颗粒细小。将pH值调至7~9,更有利于结晶<sup>[12]</sup>。此外,溶液中含有 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 离子,在酸性条件下对系统设备的腐蚀严重。因此,控制系统进料pH值为中性偏碱有利于设备防腐。

## 3 蒸发结晶前处理工艺运行存在问题及优化

蒸发结晶前处理工艺需要根据溶液不同的特点采取针对性措施。某企业的前处理工艺采取了去除有机物、去除重金属及调节pH值的措施来处理原料液,流程如图1所示。下文针对该工艺流程和运行存在问题进行分析,并提出优化建议。

有机物含量超过设计值,系统处理能力不足。

针对上述问题,从以下方面进行改善:1) 首先应加强萃取系统的生产控制,从源头上严格控制废水中的有机物含量;2) 加强气浮除油的排油频率,避免油污在除油槽内长时间停留;3) 试验发现,当溶液的pH值调至1~2时,可溶性有机物会大量溶出,因此通过增加调酸操作将可溶性有机物分离出来成为浮油,再对溶液中的浮油进行脱除。

### 3.2 除重金属工序

该系统采用化学沉淀法脱除重金属离子。根据相关资料<sup>[13]</sup>, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数分别为 $2 \times 10^{-15}$ 、 $1.9 \times 10^{-13}$ 和 $1.2 \times 10^{-17}$ 。各离子的沉淀终点分别约为9.7、10.7和8.5。而合成系统的废水碱度高,与萃取系统废水混合后,溶液pH值约为12,可以实现重金属离子的沉淀。沉淀后的悬浊液再送入微孔过滤器进行过滤。

实际生产也验证了两种溶液混合可以实现重金属离子的有效沉淀,但原料液的pH值、离子浓度、成分存在波动。对此,可以通过补充氢氧化钠溶液

来控制终点 pH 值,预防原料液中重金属离子浓度增大,或其他高溶度积的金属离子引入等情况。

系统运行一年左右后,微孔过滤器的 PE 材质滤芯的强度出现下降,容易发生断裂。其原因包括:1) 溶液有机物脱除效果不佳,导致有机物进入并粘附在滤芯上,对滤芯产生腐蚀;2) 盐类在滤芯微孔中的结晶膨胀也可能对滤芯结构造成破坏。

针对上述问题,从以下几个方面改善:1) 优化溶液的除油工序,减少进入后段系统的有机物量;2) 将 PE 材质滤芯更换为强度高的耐腐蚀合金材质,但滤芯作为一种耗材,需要综合考虑成本;3) 设置两级过滤操作,先利用压滤机过滤大部分沉淀,再进行微孔过滤器精滤,从而改善微孔过滤器的使用条件,延长滤芯的使用寿命。

### 3.3 pH 值调节工序

该系统使用浓硫酸进行 pH 值调节。将浓度 98% 的硫酸送入静态混合器中与溶液进行初级混合,再将混合液送入搅拌槽进行充分混合,在搅拌槽处设置 pH 监测仪,并与浓硫酸调节阀连锁,以控制溶液的 pH 值。

运行中发现,静态混合器出现腐蚀穿孔,这主要是由于浓硫酸与溶液混合时会放出大量热,导致静态混合器的进酸口处温度很高。虽然混合器是衬里材质,但内衬材料在高温下容易发生变形损坏,硫酸则发生渗漏和腐蚀。对此,可以先将浓硫酸配置为浓度约 20% 的稀硫酸,将大部分的稀释热转移出去后,再进行 pH 值的调节。

该系统采用 pH 值自动调节,但调节精度并不高,主要由于 pH 值的反馈具有一定的滞后性,其滞后程度与监测前的混合时间有关。当监测点距离混酸点太近时,反馈比较及时,但溶液混合得不够均匀,监测值误差较大;当监测点距离混酸点太远时,虽然溶液混合均匀,但反馈值滞后较大。这种调节方式使得实际 pH 值在一定范围内波动。针对上述问题,可以根据检测数据摸索出波动的规律,并在控制编程中设置补偿量,将 pH 值波动范围缩小,并且蒸发结晶系统不要求将溶液 pH 值严格控制在某一固定值。

随着蒸发浓缩的进行,循环液的 pH 值会逐渐提高达到 11~12,超出了高效结晶的 pH 值范围,因此应注意对循环液 pH 值的控制。

## 4 结束语

蒸发结晶前处理工艺对溶液的净化,可以大幅

降低系统结垢、起泡等风险,提高元明粉晶体成核和生长的条件,对于产品粒径和纯度等有一定的保障。但蒸发结晶前处理工艺作为一种事前控制措施,对杂质产生的影响容易出现分析偏差,从而造成前处理不彻底的情况,因此如何针对三元前驱体生产废水的特殊性进行设计,并根据实际运行情况进行优化调整显得尤为重要,本文希望通过对该前处理系统的分析和讨论,给类似生产提供一些参考。

值得一提的是,溶液的前处理并不是一劳永逸,处理后残余的杂质仍然会在循环浓缩中慢慢积累并造成影响,因此仍需要对循环液或离心母液采取净化措施,即进行溶液的后处理,通过双重手段实现系统稳定运行。

### [参考文献]

- [1] 张臻,张海艳,胡志兵,等. 锂电三元正极材料前驱体的研究进展[J]. 矿冶工程,2019,39(2):115-119.
- [2] 刘云琴,许涛. 元明粉的生产现状及应用前景[J]. 无机盐工业,2004,36(1):4-6.
- [3] 郭胜旭,宋莹,杨文阁,等. 自动洗效技术在无水亚硫酸钠生产中的应用[J]. 硫酸工艺,2020(1):19-21.
- [4] 宫海燕,李彩虹,王佩佩,等. 杂质对溶液结晶过程影响的研究进展[J]. 化学与生物工程,2010,27(3):9-12.
- [5] 李文清,韩明道,王开勇. 杂质对盐硝蒸发结晶的影响理论研究及实践摸索[J]. 盐科学与化工,2017,46(5):12-16.
- [6] 贺娟,马锋. 氯离子在水溶液中对金属设备的腐蚀[J]. 化工管理,2017(26):26.
- [7] 张贵泉,孙雅萍,苏尧,等. 氯离子对电站常用金属材料腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2021,42(4):14-18.
- [8] 田芝娟,苏剑生. 氟化物对纯钛及其合金性能的影响[J]. 中华临床医师杂志(电子版),2007,1(6):502-504.
- [9] 王瑶瑶,包文运,高良敏,等. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫浆液起泡溢流研究[J]. 环保科技,2017,23(2):34-37.
- [10] 王珣,陈晓庆,刘海禄,等. 多效蒸发装置中的起泡与消泡[J]. 石油化工设备,2016,45(2):81-85.
- [11] 杨宗璐,鲍慈光,阎智英. 表面活性剂对结晶过程影响的研究进展[J]. 云南化工,1994(3):25-29.
- [12] 刘云琴,马俊. 关于生产大颗粒元明粉的探讨[J]. 中国井矿盐,2002,33(6):14-15.
- [13] SPEIGHT J G. Lange's handbook of chemistry(70th Anniversary Edition)[M]. New York: McGraw-Hill Professional Publishing,2005.