

# 高 COD 含量硫酸钠废水蒸发生产实践及控制分析

李玉亮, 李春雨

(中冶瑞木新能源科技有限公司, 河北 唐山 063200)

[摘要] 本文介绍了采用除油、精滤、调值、MVR 蒸发结晶处理工艺在硫酸钠废水处理中的生产实践。通过生产运行中对溶液预处理、蒸发系统的调控,使硫酸钠废水蒸发高效、稳定运行,产品质量稳定达到标准要求。

[关键词] 硫酸钠废水; 蒸发母液; 除油; MVR

[中图分类号] X703

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)02-0023-05

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.02.005

## 1 工艺概况

电池三元正极材料前驱体在生产制备过程中,会产生大量含钠废水,如原料采用湿法萃取工艺,在盐产品制备过程中也会产生大量硫酸钠废水,且含有一定量杂质。含钠废水作为最常见的工业废水,生产中很难控制不产生,直接排放对环境又可能存在污染,采取膜分离、蒸发等工艺处理成本高,并会产生大量副产品,高额的处理成本大大增加了企业运行负担,如何有效进行废水治理,降低生产运行成本,一直被业内广泛关注<sup>[1-3]</sup>。

我司生产 NCM 三元前驱体系列产品,所用原料来自于中冶瑞木海外项目所产氢氧化镍钴,经浸出、

除铁、萃取、除油分别制备符合三元正极材料前驱体制备要求的硫酸镍溶液、硫酸钴溶液以及硫酸锰溶液,再经配液、三元前驱体制备、干燥、包装生产出最终产品锂离子电池三元正极材料前驱体。主工艺过程中在萃取段、三元前驱体制备阶段产生大量硫酸钠废水,并含有油、金属、有机物、F、Cl 等杂质;通过对硫酸钠废水杂质含量分析,优化硫酸钠废水流程,最终选择溶液除油、精滤、调值、MVR 蒸发结晶的处理工艺,副产元明粉(无水硫酸钠)产品外售,蒸发过程中产生的凝水用于膜处理车间制备纯水,供前驱体制备等工序使用,实现水资源的循环利用,在经济上降低了生产运行成本,生产工艺如下:

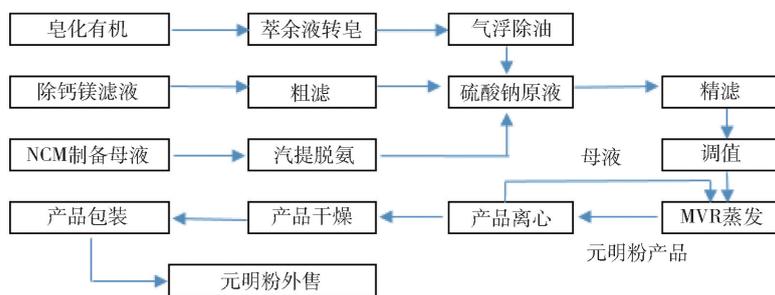


图1 元明粉工艺流程图

## 2 运行存在问题及分析

在生产实践过程中,硫酸钠废水处理工艺被迅速贯通,单系列 MVR 装置达到处理能力,实现了副产品的产出、外销,创造了一定的经济价值,蒸发冷凝水被工艺回用,用于纯水制备,降低了生产新鲜水的投入。整体工艺在降低运行费用上效果显著,证

[收稿日期] 2022-12-26

[作者简介] 李玉亮(1981—),男,吉林白城人,大学本科,工程师,主要从事工作化工 MVR、多效蒸发、膜及废水脱氨生产工作,现任中冶瑞木新能源科技有限公司公辅车间主任。

[引用格式] 李玉亮,李春雨.高 COD 含量硫酸钠废水蒸发生产实践及控制分析[J].有色设备,2023,37(2):23-27.

明了工艺路线的可行性,但由于对溶液杂质复杂情况预估不足,装置运行逐渐显露出一系列问题,期间甚至造成生产无法继续的情况,具体如下。

#### (1) 蒸发效率下降,运行能耗增加

MVR 系统采取两段蒸发,一段采用横管降膜蒸发器、二段采用强制循环蒸发器,全系列蒸发能力 70 t/h。随着运行周期增加,开始出现蒸发效率下降的情况,蒸发量降至 60 t/h 以下,相应设备运行能耗增加。

#### (2) 循环液密度增大,元明粉粒度降低

硫酸钠废水经蒸发浓缩析出晶核,晶核成长并达到一定粒度的晶体后,通过离心机产出元明粉产品。生产控制循环液在一定的密度及固含量范围内,保持生产的连续,随着生产负荷增加,MVR 系统曾一度出现循环液密度升高,但固含量下降的情况,同时产品粒度降低、母液逃晶增多、色度变差,严重时离心机无法正常产出元明粉产品,造成生产被迫停止。

#### (3) 循环液 F、Cl 含量升高,设备腐蚀风险大

#### (4) 蒸发凝水水质变差

蒸发过程汽相夹带液滴增加,导致 Na、Cl 等进入蒸发冷凝水,水质变差增加纯水制备工序预处理负荷,并使纯水指标下降。

#### (5) 元明粉质量下降

元明粉产品白度、主含量指标下降,客户反馈产品粘度增加、流动性下降,使用效果较差。

表 1 工艺参数变化表

母液 COD/ (g·L <sup>-1</sup> )	沸点升/ ℃	循环液 密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	元明粉 粒度 50 目 筛筛下	凝水 电导/ (μs·cm <sup>-1</sup> )
<18	5	1.3	85	<50
>20	6	1.35	95	50~80
>25	6.5	1.37	结晶困难	>80

对硫酸钠液成分检测,萃取段硫酸钠液油类及 COD 含量较高。油类在蒸发浓缩中形成富集,又因溶液呈弱碱性,油乳化进入循环液中,造成溶液沸点升高;COD 主要成分是萃取剂中高分子链的有机物,在循环液中难以降解及排除,当富集达到一定含量后,覆盖在硫酸钠晶核表面抑制晶核成长,随着蒸发进程的不断进行,晶核越来越多但难以成长为大的晶体,因此出现循环液密度升高现象;离心机筛网目数已固定,细小的晶核穿过滤网造成母液逃晶增多,富集杂质也使溶液色度变差,产品质量下降,此外在蒸发进程中汽相夹带物料增多,凝水水质变差。

表 2 硫酸钠废水杂质成分

萃取段硫酸钠液			元明粉蒸发段硫酸钠液		
Na/(g·L <sup>-1</sup> )	油/(mg·L <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	Na/(g·L <sup>-1</sup> )	油/(mg·L <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )
65.3	61.2	1 163	45.13	7.24	374.68

### 3 问题探索与解决方案

杂质的富集及不能有效开路是造成生产运行异常的主要原因,母液中主要杂质为 F、Cl、COD、Na,检测结果如下:

表 3 硫酸钠浓缩液杂质成分

Na/(g·L <sup>-1</sup> )	F/(g·L <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	Cl/(g·L <sup>-1</sup> )
131.69	0.75	19 800	4.04

氟和氯会对设备材质形成腐蚀,降低设备的使用寿命,生产中按照一定限值,通过母液定排的方式进行控制。Na 虽然不是杂质,但对开路母液后处理影响较大。循环液及母液中油含量检测数值较低,

通过实验确定油组分在碱性溶液中发生乳化,常规化验分析无法检出。COD 被富集超过 50 倍,通过模拟蒸发试验,COD 含量达到 20 000 mg/L 时,溶液蒸发速度开始下降,溶液密度开始增加、沸点升高。

为解决对生产系统的影响,需保持系统杂质富集程度可控,并有效对开路母液有机物降解及处理,开路部分母液盐分含量较高,生化、膜工艺不能使用,常用的降解有机物工艺为高级氧化。

#### 3.1 Fenton 试剂氧化法

Fenton 氧化法是在酸性条件下,以二价铁离子作为催化剂,将双氧水分解产生羟基自由基,借助羟基自由基高氧化还原电位,将难降解有机物进行氧化。甄胜利<sup>[4]</sup>等采用此技术处理 TDS ≥ 300 g/L、

COD $\geq 10$  g/L 的高盐高 COD 废水,在溶液 pH 为 3,双氧水与二价铁摩尔比为 2:1,反应时间为 2 h 条件下,COD 去除率达 70%。

### 3.2 臭氧氧化法

臭氧在不同溶液 pH 条件下拥有不同氧化还原电位,在酸性条件下以生产羟基自由基进行氧化为主。近年来,衍生出臭氧催化氧化技术,如光催化氧化、金属催化氧化等。臭氧氧化反应快,有机物分解彻底,产物不产生二次污染,但在工业应用中,电能耗大,臭氧利用效率较低,使得臭氧氧化技术发展受限。

### 3.3 电化学催化氧化法

电化学催化氧化技术是通过外加电源,使得有机物在极板上发生氧化还原反应,改变有机物某些官能团结构及化学性质,使得其毒性减弱或生物可降解性增强。电化学氧化技术效果与电极材料密切相关。曾植<sup>[5]</sup>等以 C/PTFE 为阴极,以 Ti/IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>为阳极降解甲基橙染料废水,脱色率可达 100%,COD 去除率可达 80%。电化学催化氧化技术因其电极多为贵金属、运行成本高、电能消耗大等问题在工业应用中还不够广泛。

### 3.4 湿式氧化

湿式氧化法是在高温高压下,通常以空气作为氧化剂,使有机物进行氧化分解,在农药生产、石化废水等工业废水处理领域应用较多<sup>[6]</sup>。因为反应条件要求高温高压,进行化学反应的容器要具备耐高温、高压及抗腐蚀能力,要求高,导致设备基础投资大,处理量少、浓度相对较低的废水经济性差。

### 3.5 过硫酸盐氧化

过硫酸盐是一种应用广泛的固体氧化剂,与传统氧化剂如过氧化氢、臭氧等相比,具有易于储存与运输、溶解性好、操作条件温和安全等优点,近年来在降解有机物方面有较多应用。主要是通过活化技术产生硫酸根自由基,其氧化还原电位与羟基自由基接近。常见的活化技术有热活化、过度金属活化以及

超声活化等<sup>[7]</sup>。张瑛洁等利用零价铁对过流酸氨进行活化降解苯酚废水,其去除率可达 95.1%<sup>[8]</sup>。

### 3.6 实验测试

结合已建项目设备条件及充分考虑处理工艺对生产运行成本的影响,在生产中进行盐分分离及有机物降解实验。

#### 3.6.1 母液冷冻实验

母液除含有富集的 COD、F、Cl 外,钠含量几乎接近饱和,也是废水蒸发沸点升高的原因之一,采取冷冻的工艺,将料液降至 5℃左右,就会析出大量芒硝,如将温度降至 0℃以下,95%以上的钠以芒硝的形式产出,剩余母液盐含量降低,便于进一步蒸发。优点是硫酸钠收率高,再蒸发容易;缺点是运行能耗高,杂质仍回到系统,没有在根本上去除。

#### 3.6.2 芬顿法

进行探索试验,首先调节 pH 至 2.5,在此条件下加入芬顿试剂进行反应。期间产生大量气体,将溶液静置,反应条件如下。

表 4 芬顿反应条件

项目	单位	数值
原液 COD	mg/L	37 355
温度	℃	70
反应时间	h	2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mL/L	30
FeSO <sub>4</sub> (7w)	g/L	50
结晶后液	mg/L	20 600

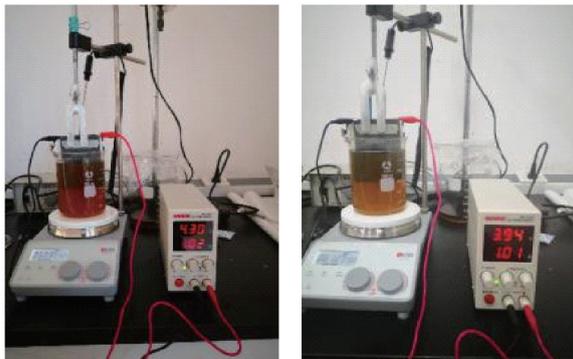
经反应后,COD 部分被降解,并产生大量油上浮溶液表面,自然冷却结晶非常容易,随着温度降低,析出大量十水硫酸钠,如图 2 所示。

#### 3.6.3 电解法

为了规避贵金属极板消耗带来的成本问题,采用石墨作为阴阳极进行电解,条件如下:反应温度 70℃,反应时间 2 h,电流密度 300 A/m<sup>2</sup>。



图 2 芬顿反应后现象



(a) 开始电解前

(b) 电解1 h

图3 电解实验过程图像

实验中,优化溶液 pH 后,电解液表面出现大量悬浮物,电极表面碳剥落导致溶液颜色发黑,结晶情况比芬顿差,溶液冷却后仍没有结晶析出。

因实验设备及仪器有限,未进行其他实验验证,通过上述实验,芬顿试验效果明显,同时根据实验现象显示,溶液有机物对 pH 较敏感,废水经加酸后,产生大量气泡,调节 pH = 2.0 ~ 2.5 后静置,有大量油上浮,采用调酸方式可以将乳化的明油重新上浮,采用隔油池撇除油,回调 pH 后可直接结晶,工艺指标如下:

表5 酸化实验条件

指标	单位	实验 1	实验 2
加酸量	kg/m <sup>3</sup>	37.8	103
加酸速率	定性	快速	快速
调酸终点 pH		约 2.0	约 2.0
油水分层时间	min	20	20
撇除油量	L/m <sup>3</sup>	11.2	20
回调加碳酸钠量	kg/m <sup>3</sup>	42	195

方案确定:采用调酸加隔油池进行撇油,油收集进火法,处理后液投加活性炭进一步吸附粒径较小的油类,最后经过滤除渣,清液回调 pH 返回蒸发。此方案能除去乳化明油,活性炭吸附部分有机物,处理后液冷却后也可以很好结晶,虽不如芬顿效果好,但没有产生大量的废渣,能够缓解现有蒸发问题的压力。

## 4 改造及控制措施

### (1) 硫酸钠液预处理

对萃取段硫酸钠液进行除油,首先调整萃取段

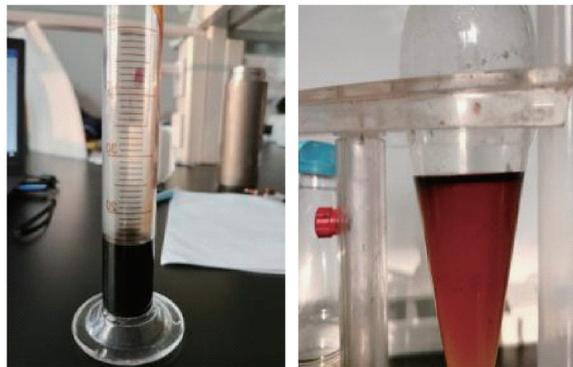


图4 酸化实验过程图像

硫酸钠液 pH < 3,将呈悬浮状的可浮油进行分离;其次进行气浮除油,去除 0.25 ~ 25 μm 的乳化油、分散油;最后选取碘吸附值较高,对 COD 有一定吸附效果的活性炭,对溶液中水溶性油类吸附,将溶液中的油含量降至 1 mg/L, COD 含量从 1 100 mg/L 左右降至 500 mg/L 以下,缓解了杂质富集速度。预处理后硫酸钠液控制 pH 8 以上,改善废水蒸发环境,降低 F、Cl 对设备的腐蚀问题。

### (2) 离心母液开路

增加元明粉离心母液开路量,控制母液有机含量,以 COD 计 < 20 000 mg/L。

### (3) 母液酸化

将开路母液调酸,降解长链有机物,除去乳化明油,再使用活性炭吸附过滤,活性炭渣入火法,过滤清液返蒸发。

### (4) 离心机改造

改造开路母液再蒸发离心设备,将原 120 目卧式螺旋筛网离心机改为 400 目拉袋立式离心机,降低母液逃晶率。

### (5) 新增干化设备

增加母液干化设备,将开路母液终端处理,实现杂质开路及生产工艺闭环。

## 5 运行情况

经技改及工艺控制调整后, MVR 系统保持较高的蒸发效率运行,运行能耗降低,循环液杂质富集情况得到控制,产品离心机逃晶情况大幅好转,蒸发冷凝水指标得到保障,在保证自身系统稳定情况下,也保障了上下游工序的运行稳定,实现了废水的有效治理,降低了废水处理费用,近年来废水处理量及元明粉产量逐年提升。



图5 不同年份元明粉产量和处理量

## 6 结论

(1) 硫酸钠液中的有机物会在蒸发浓缩时发生富集,当含量超过一定值时(文中实验测定以 COD 计约 20 000 mg/L,为结合生产运行参考值)会提高溶液沸点、抑制元明粉晶核成长、产品颗粒度变小、设备运行能耗增加等影响;

(2) 硫酸钠废水有机物来源与湿法萃取及前驱体制备过程原料有关,因除杂目的不同,各企业选用萃取剂不同,硫酸钠液废水有机含量不同;

(3) 碱性条件蒸发能缓解降低氟和氯对设备材质的腐蚀问题,生产中控制蒸发前液 pH 在 8 左右,经连续运行三年实践,对设备过流部分壁厚检测,未见明显腐蚀;

(4) 采取调酸除油及活性炭吸附的形式,能够

部分去除溶液中的有机物,缓解蒸发效率下降问题,但仍需通过开路母液措施来稳定生产。

### [参考文献]

- [1] 李正梅,孙国平.三元前驱体废水零排放工艺技术研究进展[J].山东化工,2021,50(17):117-118+120.
- [2] 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.
- [3] 邓睿超,杨文龙,高旭光.一种三元前驱体生产洗水处理系统[P].202022643439.
- [4] 甄胜利,李骏,马文臣,等. Fenton 氧化技术在高含盐量高 COD 废水处理中的应用研究[J]. 环境卫生工程,2017,25(2):59-62.
- [5] 曾植,杨春平,王建龙.电化学催化氧化处理甲基橙染料废水的研究[J].广东化工,2012,39(16):120-121+134.
- [6] 谢津贤.湿式氧化法处理工业废水在日本的应用[J].化工环保,1983(6):67-68.
- [7] 高焕方,龙飞,曹园城,等.新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展[J].环境工程学报,2015,9(12):5659-5664.
- [8] 张瑛洁,李大鹏,曹天静,等.零价铁活化过硫酸铵氧化降解苯酚的研究[J].2012,32(9):13-16.
- [9] 魏红,徐志婧,李克斌.超声波对印染废水中 COD 的去除试验研究[J].西安理工大学学报,2007(3):282-285.

## Practice and Control Analysis of Evaporation Production of High COD Content Sodium Sulfate Wastewater

LI Yu-liang, LI Chun-yu

**Abstract:** This article introduces the production practice of using oil removal, fine filtration, value adjustment, and MVR evaporation crystallization treatment processes in the treatment of sodium sulfate wastewater. By regulating the solution pretreatment and evaporation system during production and operation, the efficient and stable operation of sodium sulfate wastewater evaporation can be achieved, and the product quality can stably meet the standard requirements.

**Key words:** Sodium sulfate wastewater; Evaporation of mother liquor; Degreasing; MVR

▲