



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

锂电行业氨氮废水处理及回用技术规范

Technical specification for treatment and reuse of ammonia nitrogen wastewater in
lithium-ion battery industry

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口。

本文件起草单位：衢州华友钴新材料有限公司、格林美股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、贵州雅友新材料有限公司、广西中伟新能源科技有限公司、北京英诺格林科技有限公司。

本文件主要起草人：刘凤梅、许开华、李锋、张凯、林奕、袁国和、徐斌、王志刚、王慧、吴倩、李万、阎硕、扈圣军、单祥雷、徐鑫、王莹。

锂电行业氨氮废水处理及回用技术规范

1 范围

本文件规定了锂电行业氨氮废水的特征值、处理及回用工艺流程、处理及回用技术要求、回用水质及产品要求、环境保护要求。

本文件适用于锂电行业氨氮废水的处理及回用。

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 2946 氯化铵

GB 5085 （所有部分） 危险废物鉴别标准

GB/T 6009 工业无水硫酸钠

GB/T 6908 锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定

GB/T 6920 水质 PH值的测定 玻璃电极法

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 21534 节约用水 术语

GB 25467 铜镍钴工业污染物排放标准

GB 31573 无机化学工业污染物排放标准

GB/T 50483 化工建设项目环境保护工程设计标准

GB 50684 化学工业污水处理与回用设计规范

GB/T 50977 化学工程节水设计规范

HJ 212 污染物自动监测监控系统数据传输技术要求

HJ 353 水污染源在线监测系统（CODCr、NH₃-N 等）安装技术规范

HJ 354 水污染源在线监测系统（CODCr、NH₃-N 等）验收技术规范

HJ 355 水污染源在线监测系统（CODCr、NH₃-N 等）运行技术规范

HG/T 5744 工业硫酸铵

3 术语和定义

GB/T 21534界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 锂电行业氨氮废水 ammonia nitrogen wastewater in lithium-ion battery industry

硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、磷酸铁、镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物、六氟磷酸锂等锂电材料生产过程中产生的含无机氨和铵盐的工业废水。

4 总体要求

- 4.1 废水应遵循分类收集、分级分质处理和分质回用的原则，废水处理后可优先自用。
- 4.2 废水应依据水质、水量、回用要求、排放标准和企业节水目标等，选择技术经济合理的废水处理与回用技术，并应符合GB/T 50483、GB 50684和GB/T 50977的规定，必要时可通过试验确定处理工艺。
- 4.3 应设置采样点和在线检测仪表，以保证废水处理系统安全可靠和设备的连续稳定运行。在线检测监测系统的数据传输、安装、验收、运行应符合HJ 212、HJ 353、HJ 354、HJ 355的相关规定。

5 锂电行业氨氮废水特征值

5.1 氨氮废水来源与主要污染物

如图1~图5，锂电行业氨氮废水主要来源于硫酸钴、氯化钴萃取环节，和碳酸钴、磷酸铁、镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物合成及洗涤环节，以及六氟磷酸锂氨吸收环节。

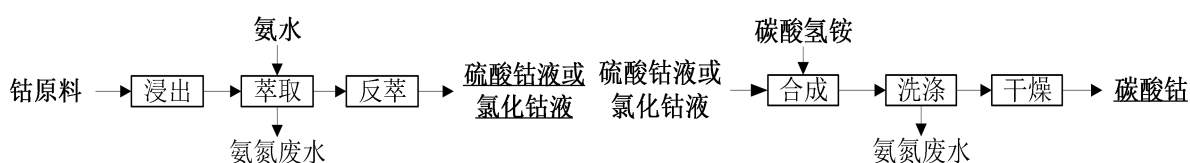


图1 硫酸钴、氯化钴生产过程中氨氮废水

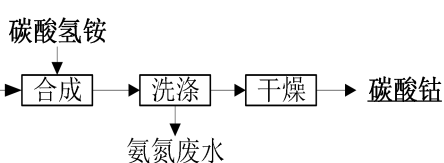


图2 碳酸钴生产过程中氨氮废水

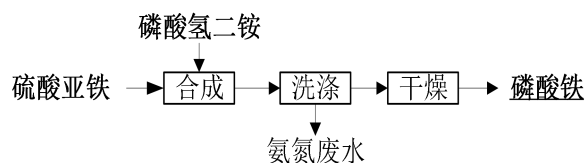


图3 磷酸铁生产过程中氨氮废水

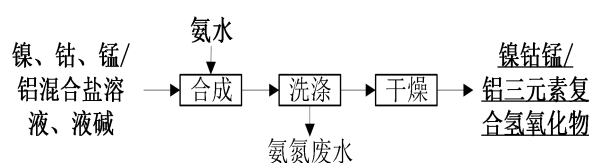


图4 镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物生产过程中氨氮废水

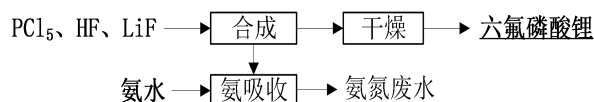


图5 六氟磷酸锂生产过程中氨氮废水

氨氮废水主要污染物及负荷见表1。

表1 氨氮废水主要污染物及负荷

生产单元	产生环节	主要污染物及负荷
硫酸钴、氯化钴生产厂	萃取	氨氮 (NH ₃ -N)、SO ₄ ²⁻ 、pH、油分等。
碳酸钴生产厂	合成、洗涤	氨氮 (NH ₃ -N)、SO ₄ ²⁻ 、pH、Cl ⁻ 、pH、Co ²⁺ 等。
磷酸铁生产厂	合成、洗涤	氨氮 (NH ₃ -N)、SO ₄ ²⁻ 、pH、PO ₄ ³⁻ 、Fe ²⁺ 、Mg ²⁺ 、Mn ²⁺ 等。
镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物生产厂	合成、洗涤	氨氮 (NH ₃ -N)、SO ₄ ²⁻ 、pH、Na ⁺ 、Ni ²⁺ 等。
六氟磷酸锂生产厂	合成尾气吸收	氨氮 (NH ₃ -N)、Cl ⁻ 、F ⁻ 等。

5.2 氨氮废水量与污染负荷的测定

- 5.2.1 氨氮废水产生量及处理量均应按给排水系统中计量仪表实测值为准。
- 5.2.2 氨氮废水中污染负荷应根据现场连续取样测定。

6 氨氮废水处理及回用工艺流程

6.1 硫酸钴、氯化钴生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程

硫酸钴、氯化钴生产过程中产生的氨氮废水呈酸性，主要含有氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）、 SO_4^{2-} 、油分等，宜采用“预处理单元+蒸发结晶单元+膜处理单元”组合处理工艺，实现氨氮和水的资源化利用，工艺流程见图6。

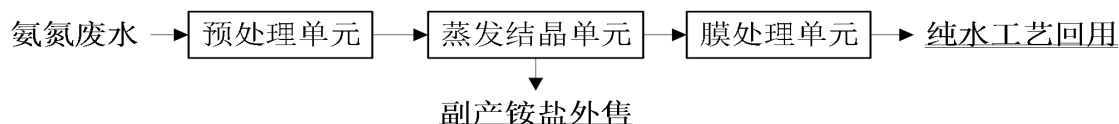


图6 硫酸钴、氯化钴、碳酸钴生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程图

6.2 碳酸钴生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程

碳酸钴生产过程中产生的氨氮废水主要包括母液和洗涤水，呈酸性，主要含有氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）、 SO_4^{2-} 或 Cl^- 、 Co^{2+} 等。母液和洗涤水的污染物浓度差异较大，应进行分类收集、分质处理。洗涤水优先直接工艺回用，其次采用“预处理单元+膜处理单元”组合处理工艺进行浓缩减量制备纯水；母液和洗水浓缩废水宜采用“预处理单元+蒸发结晶单元+膜处理单元”组合处理工艺，实现氨氮和水的资源化利用，工艺流程见图7。

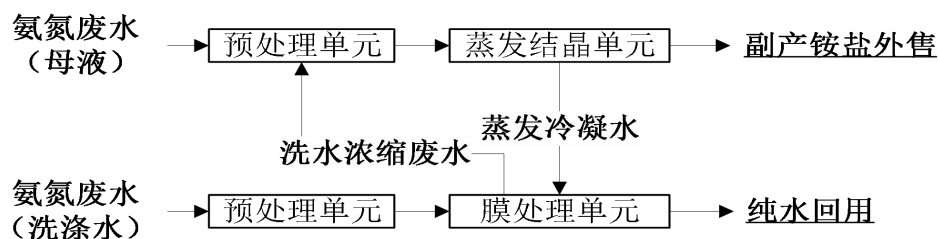


图7 硫酸钴、氯化钴、碳酸钴生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程图

6.3 磷酸铁生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程

磷酸铁生产过程中产生的氨氮废水主要包括母液和洗涤水，呈酸性，主要含有氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 等。母液和洗涤水的污染物浓度差异较大，应进行分类收集、分质处理。宜采用“预处理单元+膜处理单元+蒸发结晶单元”组合处理工艺，实现氨氮和水的资源化利用，工艺流程见图8。

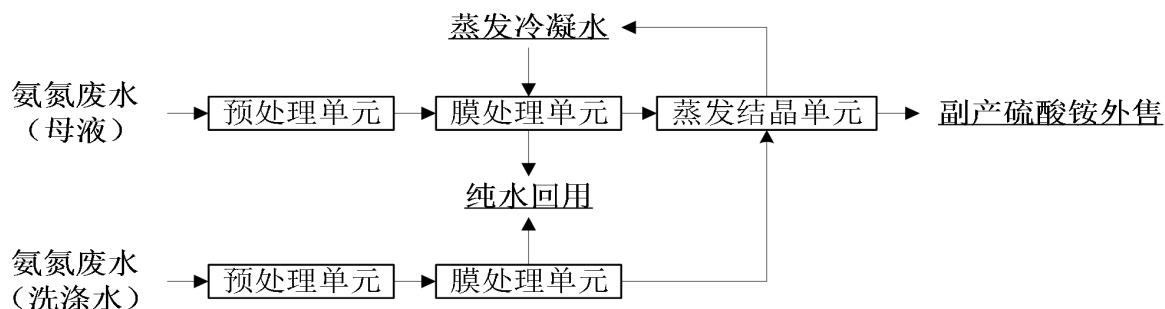


图8 磷酸铁生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程图

6.4 镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程

镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物生产过程中产生的氨氮废水主要包括母液和洗涤水，呈碱性，主要含有氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 等。母液和洗涤水的污染物浓度差异较大，应进行分类收集、分质处理。洗涤水优先直接工艺回用，其次宜采用“预处理单元+膜处理单元”组合处理工艺进行浓缩减量制备纯水；母液和洗水浓缩废水宜采用“预处理单元+脱氨单元+蒸发结晶单元+膜处理单元”组合处理工艺，实现氨氮、水、钠盐、有价金属的资源化利用，工艺流程见图9。

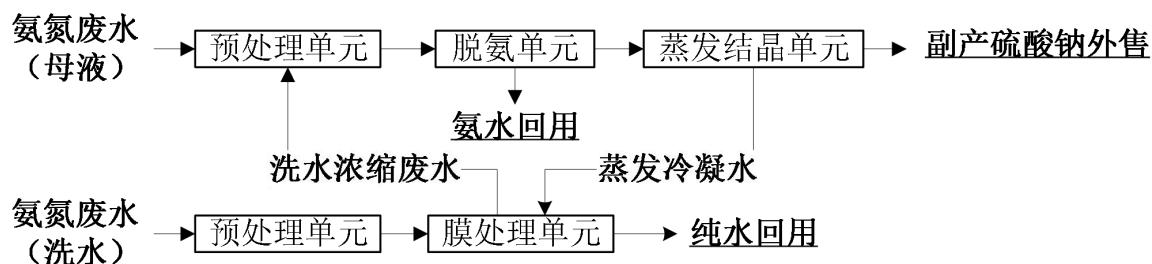


图9 镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程图

6.5 六氟磷酸锂生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程

六氟磷酸锂生产过程中产生的氨氮废水呈酸性，主要含有氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）、 Cl^- 、 F^- 等，宜采用“预处理单元+蒸发结晶单元”组合处理工艺，实现氨氮、水资源化利用，工艺流程见图10。

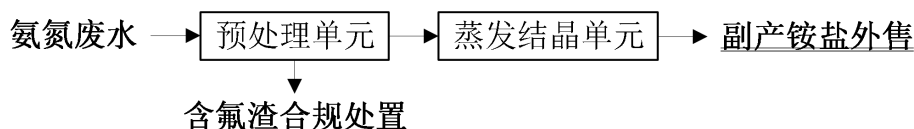


图10 六氟磷酸锂生产过程中氨氮废水处理及回用工艺流程图

7 氨氮废水处理及回用技术要求

7.1 预处理单元

7.1.1 硫酸钴、氯化钴生产过程中氨氮废水的预处理

7.1.1.1 硫酸钴、氯化钴生产过程中产出的氨氮废水中油分浓度较高，应经过预处理后方可生产铵盐副产品。预处理单元宜采用树脂吸附除油，或气浮除油+树脂吸附除油组合工艺，工艺流程见图11。

7.1.1.2 预处理后，出水中油分浓度应不大于 5mg/L ，除油渣应进行合规处置。

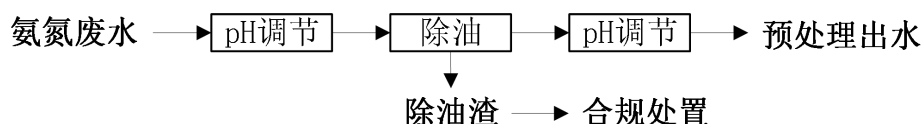


图11

7.1.2 碳酸钴生产过程中氨氮废水的预处理

7.1.2.1 碳酸钴生产过程中产出的氨氮废水中 Co^{2+} 浓度较高，应经过预处理后方可生产铵盐副产品。预处理工艺宜采用树脂吸附法或沉重法除钴，沉重剂宜选用硫化铵，工艺流程见图12。

7.1.2.2 预处理后，出水中 Co^{2+} 浓度应不大于 20mg/L ，除钴回收料进行工艺回用。

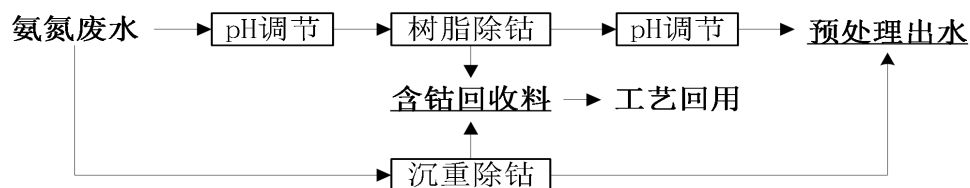


图12

7.1.3 磷酸铁生产过程中氨氮废水的预处理

7.1.3.1 氨氮废水中铁、镁、锰、磷酸根等杂质含量较高，应经过预处理后方可生产铵盐副产品。预处理工艺宜采用“沉淀+过滤”组合工艺去除废水中的铁离子、锰离子、悬浮物质、油分和固体颗粒，工艺流程见图13。

7.1.3.2 沉淀工序宜采用磷酸铵镁沉淀法（MAP），通过氨水调节氨氮废水pH值，投加适量絮凝剂（如PAC（聚合氯化铝）、PAM（聚丙烯酰胺）），去除钙镁等金属离子，pH宜控制在6~9范围内。

7.1.3.3 过滤工序宜采用多介质过滤器（如锰砂过滤器）去除废水中的铁锰离子、悬浮物质、油分和固体颗粒，进水pH值宜控制在5~6.5范围内。

7.1.3.4 预处理后，出水浊度应不大于5NTU；渣应进行合规处置。

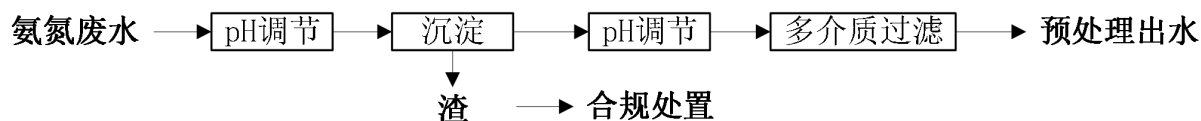


图13

7.1.3 镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物生产过程中氨氮废水的预处理

7.1.3.1 洗涤水中镍、钴、锰等杂质含量较高，应经过预处理以去除悬浮物、调节pH，保护后续膜组件。预处理工艺宜采用“压滤+精密过滤”组合工艺，pH值宜控制在5~6.5范围内，工艺流程见图14。

7.1.3.2 母液和洗涤浓缩水进入脱氨单元前，应经过预处理调节pH、预热。宜采用液体氢氧化钠调节氨氮废水的pH值，pH值宜控制在11~14范围内；通过换热器与脱氨后液进行热交换，实现废水预热，工艺流程见图15。



图14

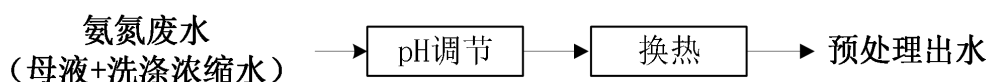


图15

7.1.4 六氟磷酸锂生产过程中氨氮废水的预处理

7.1.4.1 氨氮废水中氟离子浓度较高，应经过预处理后方可生产铵盐副产品。预处理单元宜采用化学沉淀法除氟，工艺流程见图16。

7.1.4.2 除氟工序宜加入过量氯化钙和适量絮凝剂（如PAC（聚合氯化铝）、PAM（聚丙烯酰胺））协调除氟，pH值宜控制在6.5~7.5范围内，CaCl₂过量系数宜控制在1.05~1.15。

7.1.4.3 预处理后，出水中氟离子浓度应小于5mg/L。

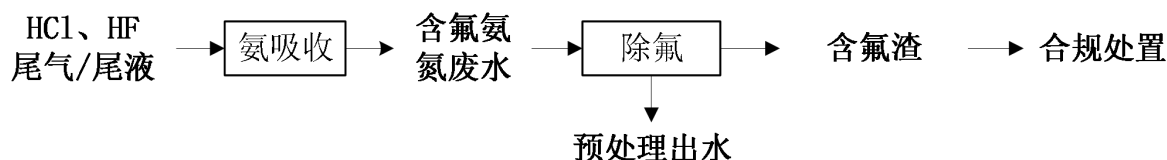


图16

7.2 蒸发结晶单元

7.2.1 蒸发结晶单元宜采用MVR技术，工艺流程见图17。

7.2.2 蒸发结晶前应调节进水的pH值，组分为硫酸铵的进水pH值宜控制在4~6范围内，组分为氯化铵的进水pH值宜控制在6~7.5范围内，组分为硫酸钠的进水pH值宜控制在6~9范围内。

7.2.3 硫酸铵副产品的蒸发温度宜控制在70°C~100°C，氯化铵副产品的蒸发温度宜控制在50°C~80°C，冷却结晶温度宜控制在20°C~45°C。硫酸钠副产品的蒸发温度宜控制在85°C~120°C。

7.2.4 蒸发冷凝水温度较高，宜采用换热器与蒸发前液进行换热，进行余热利用。

7.2.5 硫酸铵、氯化铵的蒸发冷凝水中氨氮（NH₃-N）含量不应大于200mg/L，可进行工艺回用，或经过膜处理系统制备纯水；硫酸钠的蒸发冷凝水可进行工艺回用，或经过膜处理系统制备成纯水。

7.2.6 为保障蒸发结晶系统长周期稳定运行，蒸发母液应定期或连续地少量外排。外排的蒸发母液宜采用低温刮板干燥工艺进行干燥，杂盐应进行合规处置。

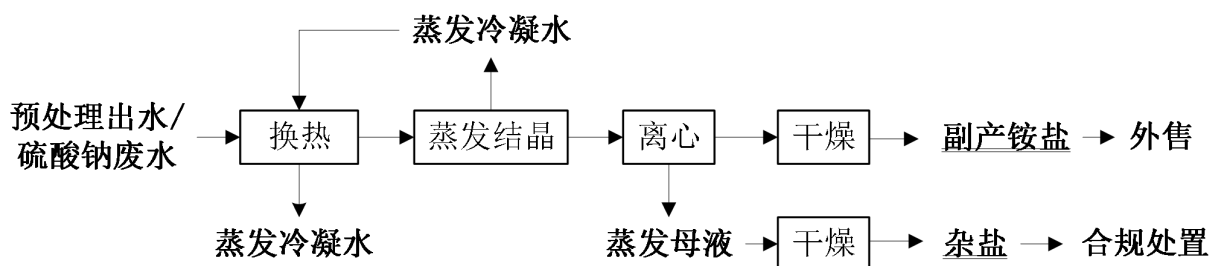


图17

7.3 膜处理单元

7.3.1 膜处理单元宜采用多级膜处理系统（包括超滤、纳滤、反渗透等不同孔径和分离能力的膜组合）去除废水中的溶解性盐类，实现废水的浓缩和纯水的回收，工艺流程见图18~图20。

7.3.2 超滤装置、反渗透装置进水水质应满足GB 50684的相关要求，进水温度宜控制在20°C~40°C，pH值宜控制在4~6范围内。

7.3.3 膜处理后，纯水进行工艺回用，浓盐水进行资源化利用。

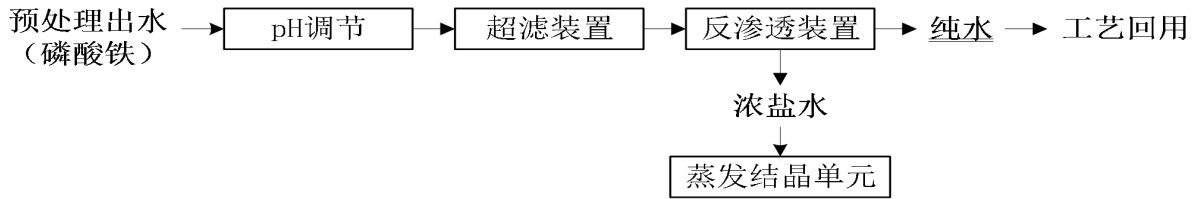


图18

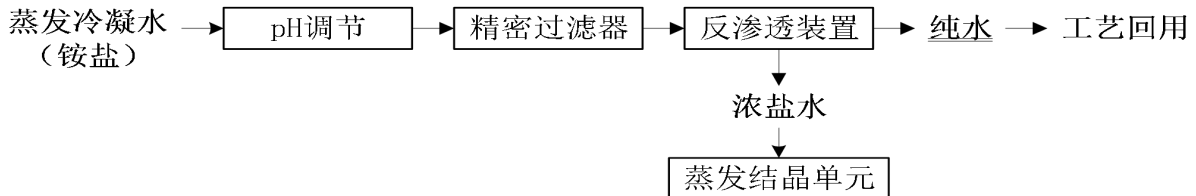


图19

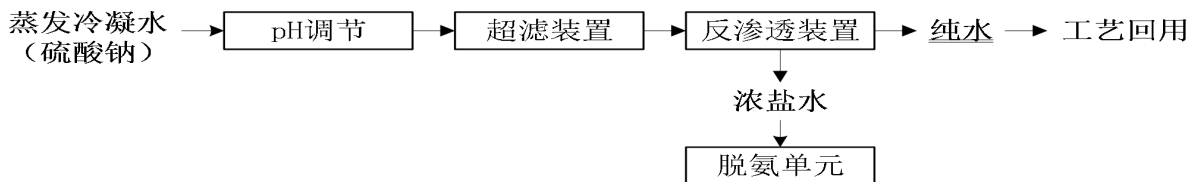


图20

7.4 脱氨单元

7.1.3.1 宜采用汽精馏法进行脱氨，工艺流程见图21。

7.1.3.2 脱氨塔塔顶温度宜控制在90°C~110°C，蒸汽压力宜控制在0.3MPa~0.6MPa。

7.1.3.3 回用氨水中氨浓度宜控制在9%~22%范围内，进行工艺回用；含镍钴回收料返溶后，进行工艺回用。

7.1.3.4 脱氨后液应与预处理出水进行热交换，实现进水预热。

7.1.3.5 预处理后，出水中氨氮含量（NH₃-N）应不大于20mg/L，Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺浓度均应不大于0.5mg/L。

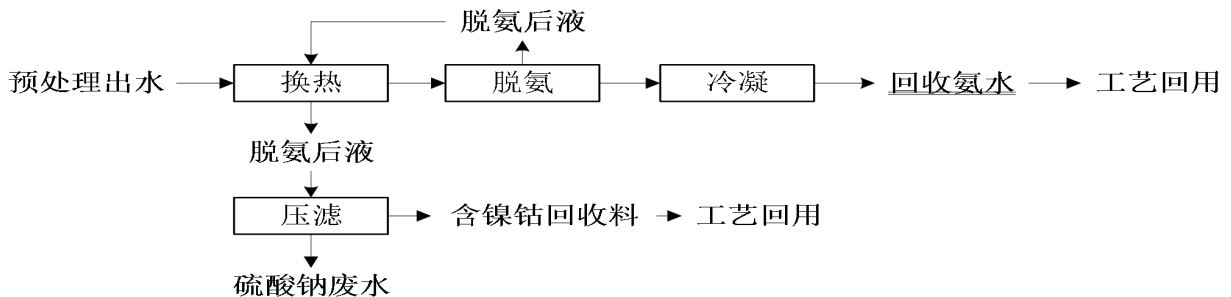


图21

8 回用水质及产品要求

8.1 水质要求

硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、磷酸铁、镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物在生产过程中会使用大量纯水，为节约水资源，并保障产品质量，回用纯水水质宜满足以下要求：

表2 回用纯水水质要求

序号	控制项目	限值要求	测定方法
		纯水	
1	pH 值	6~9	GB/T 6920
2	电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)，不大于	10	GB/T 6908

8.2 副产硫酸铵、副产氯化铵、副产硫酸钠产品质量要求

副产硫酸铵、副产氯化铵、副产硫酸钠产品质量应满足以下要求：

表3 副产硫酸铵、副产氯化铵、副产硫酸钠产品质量要求

序号	副产品	质量要求
1	副产硫酸铵	符合 HG/T 5744 《工业硫酸铵》要求
2	副产氯化铵	符合 GB/T 2946 《氯化铵》要求
3	副产硫酸钠	符合 GB/T 6009 《工业无水硫酸钠》要求

9 环境保护要求

9.1 废水

企业在处理氨氮废水过程中，外排的废水应符合 GB 25467、GB 31573 的要求。

9.2 废气

企业在处理氨氮废水过程中，产生的废气经处理后应符合 GB 25467、GB 16297、GB 31573 的要求。

9.3 固体废物

企业在处理氨氮废水过程中，产生的固体废物应按 GB 5085 的规定鉴别，并统一收集、贮存，具有危险废物特性的应交给具有相关处理资质的单位进行合规处置。

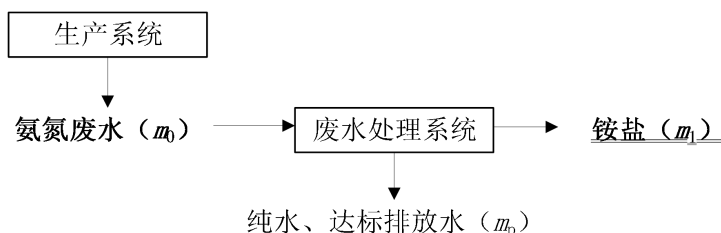
附录 A

(资料性)

氨氮废水中氨氮回收利用率计算方法

A.1 铵盐

A.1.1 氨氮废水中氨氮平衡如图A.1。



图A.1 硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、磷酸铁氨氮废水中氨氮平衡图

A.1.2 氨氮废水中氨氮回收利用率（以N计）的计算方法如下：

$$\varphi = m_1/m_0 \times 100\% = (m_s \times \omega_s) / (V_0 \times \rho \times 0.001) \times 100\%$$

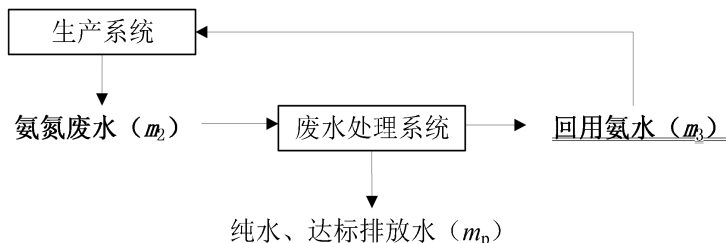
式中：

 φ —氨氮回收利用率，单位为%； m_1 —铵盐中N的质量，单位为吨（t）； m_0 —氨氮废水中的N的质量，单位为吨（t）； m_s —铵盐质量，单位为吨（t）； ω_s —铵盐中N的质量分数，单位为%； V_0 —氨氮废水体积，单位为立方米（ m^3 ）； ρ —氨氮废水中N的质量浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

0.001—单位转化系数。

A.2 回用氨水

A.2.1 氨氮废水中氨氮平衡如图A.2。



图A.2 镍钴锰/铝三元素复合氢氧化物氨氮废水中氨氮平衡图

A.2.2 氨氮废水中氨氮回收利用率（以N计）的计算方法如下：

$$\varphi = m_3/m_2 \times 100\% = (V_h \times \rho_h \times 0.001) / (V_f \times \rho_f \times 0.001) \times 100\%$$

式中：

 φ —氨氮回收率，单位为%；

m_3 —回用氨水中的N的质量，单位为吨（t）；

m_2 —氨氮废水的N的质量，单位为吨（t）；

V_h —回用氨水的体积，单位为立方米（ m^3 ）；

ρ_h —回用氨水中N的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V_f —氨氮废水的体积，单位为立方米（ m^3 ）；

ρ_f —氨氮废水中N的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

0.001—单位转化系数。
