



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX—20XX

钴镍湿法冶金 钠盐回收处理技术规范

Technical specification for sodium salt recovery and treatment in
cobalt-nickel hydrometallurgy

(征求意见稿)

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。

20××-××-××发布

20××-××-××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。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：格林美股份有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、广西华友新材料有限公司。

本文件主要起草人：许开华、方圆、张凯、汪严超、魏琼、曲冬雪、覃慧、张坤、姜俊、王莹。

钴镍湿法冶金钠盐回收处理技术规范

1 范围

本文件规定了钴镍湿法冶金钠盐回收处理技术规范的来源及主要污染物、技术要求、产品质量要求及环境保护要求。

本文件适用于利用钴镍原矿、含钴镍金属的电池废料及其他含钴镍物料为原料生产钴镍产品过程中产生的废水中钠盐的回收。

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 5085（全部部分） 危险废物鉴别标准
- GB/T 6009 工业无水硫酸钠
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB 31573 无机化学工业污染物排放标准
- HJ 2025 危险废物收集 贮存 运输技术规范

3 术语、定义和缩略语

3.1 术语和定义

本标准中使用的术语和定义如下。

3.1.1

钠皂萃余液废水 sodium soap raffinate wastewater

钠皂萃余液废水是钴镍萃取产生的，含有高浓度的钴离子（ Co^{2+} ）、镍离子（ Ni^{2+} ）、镁离子（ Mg^{2+} ）及油分的硫酸盐废水。

3.1.2

前驱体废水 ternary precursor wastewater

前驱体废水是利用共沉淀法将金属盐溶液、碱溶液和络合剂（如氨水）进行盐碱中和反应产生的含钴离子（ Co^{2+} ）、镍离子（ Ni^{2+} ）、氨氮、钠离子（ Na^+ ）的硫酸盐废水。

3.2 缩略语

下列符号适用于本文件。

MVR: 蒸发结晶系统 (Mechanical vapor recompression)

PLC: 可编程逻辑控制器 (Programmable logic controller)

RO: 反渗透 (Reverse osmosis)

SS: 悬浮物 (Suspended solid)

UF: 超滤 (Ultrafiltration)

4 来源及主要污染物

4.1 钴镍湿法冶金废水的来源

钴镍萃取工艺及三元前驱体生产工艺产生废水的过程如图1和图2。

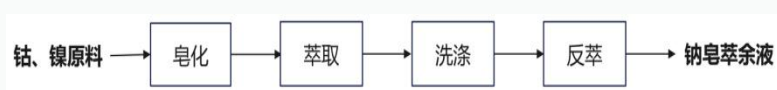


图1 钠皂萃余液废水的产生

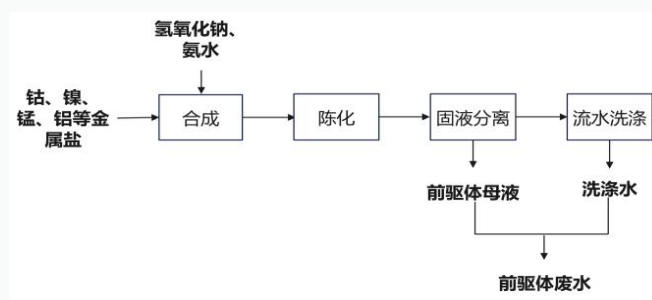


图2 三元前驱体废水的产生

4.2 钴镍湿法冶金废水的主要污染物

表1 钴镍湿法冶金废水主要污染物

废水来源	产生环节	主要污染物
钠皂萃余液废水	萃取、反萃	高浓度的钴离子、镍离子、油分 (萃取剂)、镁离子的硫酸盐等。
三元前驱体废水	固液分离、流水洗涤	含钴离子、镍离子、氨氮、钠离子的硫酸盐等。

5 技术要求

5.1 工艺流程

5.1.1 钠皂萃余液废水回收处理工艺流程

钠皂萃余液废水中钠盐回收处理工艺流程见图3。

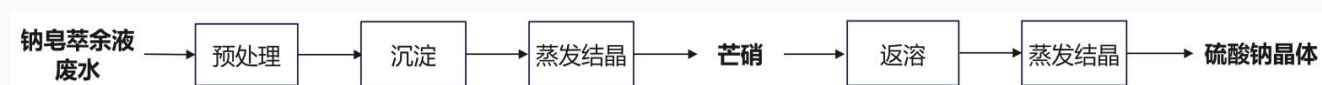


图3 钠皂萃余液废水中钠盐回收处理工艺流程图

5.1.2 三元前驱体废水中钠盐回收处理工艺流程

三元前驱体废水中钠盐回收处理工艺流程见图4。

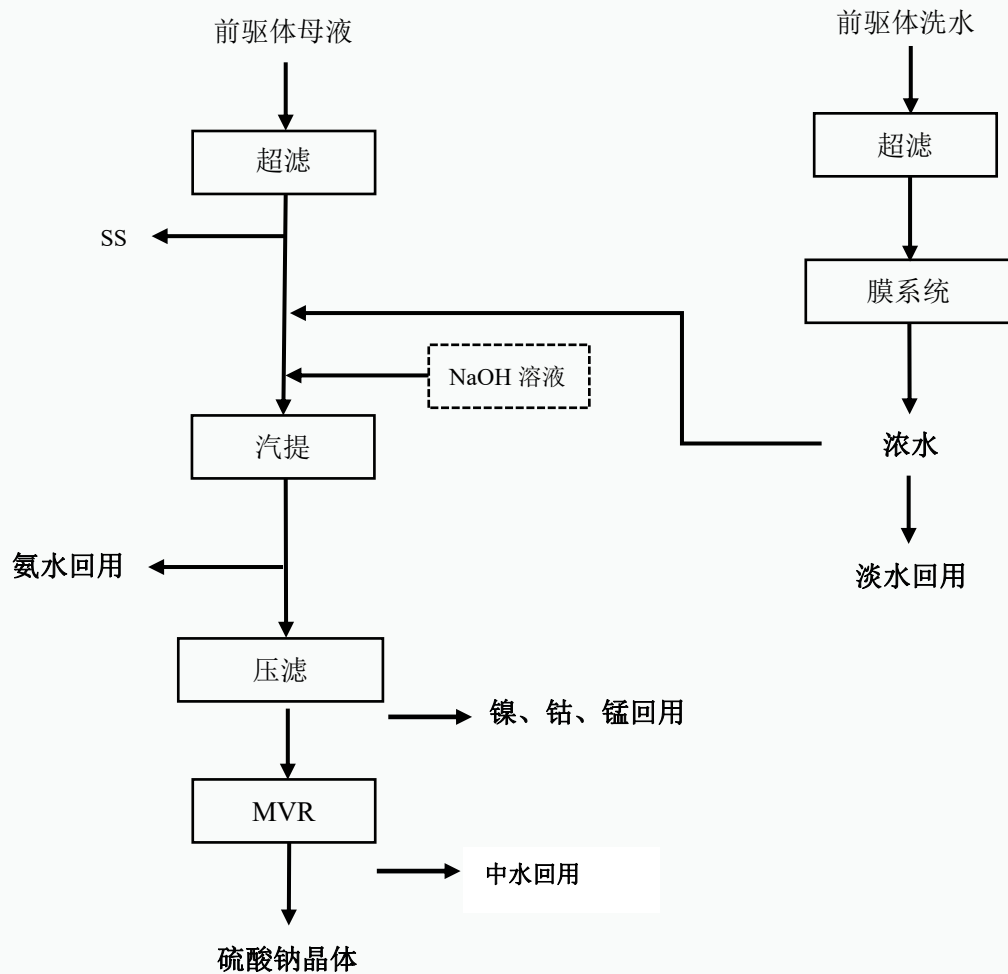


图4 三元前驱体废水中钠盐回收处理工艺流程图

5.2 技术要求

5.2.1 钠皂萃余液废水中钠盐回收处理技术要求

5.2.1.1 预处理阶段宜使用树脂或多孔碳进行除油。

5.2.1.2 沉淀处理阶段，控制 pH 值在 8.5~9，保证沉淀渣中镁的占比较少，沉淀水中的钴、镍、锰达标排放。

5.2.1.3 蒸发结晶阶段宜采用 MVR 技术，MVR 系统通过可编程逻辑控制（PLC）系统调节各级蒸发器参数在 95°C-105°C 范围、蒸汽流量 0.06 t/m³ 左右，进行蒸发浓缩。宜进行冷冻结晶分离芒硝（十水硫酸钠）。

5.2.1.4 芒硝返溶后宜通过 MVR 系统蒸发结晶，得到含量 >98% 的硫酸钠，干燥后进行包装，统一存放。

5.2.2 前驱体废水中钠盐回收处理技术要求

5.2.2.1 前驱体洗涤水温度应降至 40 °C 以下，进入超滤单元。超滤（UF）装置进水侧、产水侧及浓水侧压力进 PLC 画面监测，跨膜压差宜小于 0.10 MPa。

5.2.2.2 废水进入膜系统，宜使用反渗透（RO）膜系统，电导率宜控制在 10-50 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，pH 值宜在 6-8。

5.2.2.3 前驱体母液去除油分（SS）后，宜控制汽提精馏塔液位为 50%~60%，加热温度宜为 100 °C \pm 5 °C。辅助换热器温度宜 >90 °C，冷凝水罐液位达到 50% 时，宜进行循环利用。

5.2.2.3 塔釜液经过换热后，进入压滤机前，应加稀硫酸调节 pH 值 10.5~11。当压滤机后中间罐液位达到 60% 时，启动排放泵，将废水输送至 MVR 系统原水罐。

5.2.2.4 进入 MVR 系统后，通过 PLC 控制系统调节各级蒸发器参数、蒸汽流量，根据 MVR 厂家调试参数运行系统，进行蒸发浓缩，产品硫酸钠干燥后进行包装，统一存放。

5.3 钴镍湿法冶金钠盐回收系统主要设施及配套设备

钴镍湿法冶金钠盐回收系统主要设施及配套设备参见附录A。

6 产品质量要求

依照本技术规范回收的钠盐产品硫酸钠的产品质量要求应符合附录B。

7 环境保护要求

8.1 企业在回收利用过程中产生的废水、大气污染物，经处理后应符合 GB 31573 的要求。

8.2 回收利用过程中产生的固体废物应按 GB 5085 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应按 GB 18597 和 HJ 2025 要求进行收集、贮存、运输，并交由有资质单位进行处理。
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求执行。

8.3 回收处理企业厂界噪声应符合 GB 12348 的要求。

附录 A

(资料性附录)

钴镍湿法冶金中钠盐回收系统主要设施及配套设备

A.1 钠皂萃余液废水回收系统主要设施及配套设备

(a) MVR 系统, 系统包括预热器、降膜蒸发器、降膜分离器、各级降膜循环泵、结晶分离器、蒸汽压缩机、强制循环泵、母液及蒸馏水等配套泵、稠厚器, 配套设备包括离心机、流化床、包装机、PLC 控制系统。

A.2 前驱体废水回收系统主要设施及配套设备

(a) 原水罐, 配套设备包括提升泵。

(b) 汽提塔, 配套设备包括预热器、再沸器、冷凝器、加药计量泵、氨水冷却器、溶药装置、pH 在线控制器、循环泵、尾气吸收塔、PLC 控制系统。

(c) 辐流池, 配套设备包括刮泥系统。

(d) 板框压滤机。

(e) 超滤单元, 配套设备包括主冷器、预冷器、UF 装置。

(f) 膜系统

(g) MVR 系统, 系统包括预热器、降膜蒸发器、降膜分离器、各级降膜循环泵、结晶分离器、蒸汽压缩机、强制循环泵、母液及蒸馏水等配套泵、稠厚器, 配套设备包括离心机、流化床、包装机、PLC 控制系统。

附录 B
(资料性附录)
硫酸钠产品质量要求

项 目	指 标					
	I 类		II 类		III 类	
	优等品	一等品	一等品	合格品	一等品	合格品
硫酸钠(Na_2SO_4) w/% \geq	99.6	99.0	98.0	97.0	95.0	92.0
水不溶物 w/% \leq	0.005	0.05	0.10	0.20	—	—
钙和镁(以 Mg 计) w/% \leq	—	0.15	0.30	0.40	0.6	—
钙 (Ca) w/% \leq	0.01	—	—	—	—	—
镁(Mg) w/% \leq	0.01	—	—	—	—	—
氯化物(以 Cl 计) w/% \leq	0.05	0.35	0.70	0.90	2.0	—
铁(Fe) w/% \leq	0.0005	0.002	0.010	0.040	—	—
水分 w/% \leq	0.05	0.20	0.5	1.0	1.5	—
白度(R457)/% \geq	88	82	82	—	—	—
pH (50 g/L 水溶液, 25 °C)	6~8	—	—	—	—	—