

团 体 标 准

T/QGCML XXXX—XXXX

化学沉淀法和膜蒸馏的磷矿废水回用系统

Technology and device for recycling and treating wastewater from lithium
hexafluorophosphate production

（征求意见稿）

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

全国城市工业品贸易中心联合会 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 工作原理及制备 1

5 技术要求 2

6 试验方法 2

7 工艺流程 2

8 检验规则 错误！未定义书签。

9 标志、包装、运输及贮存 错误！未定义书签。

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。

本文件由全国城市工业品贸易中心联合会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

化学沉淀法和膜蒸馏的磷矿废水回用系统

1 范围

本文件规定了化学沉淀法和膜蒸馏的磷矿废水回用系统的术语和定义、工作原理及制备、技术要求、试验方法、工艺流程、检验规则、标志、包装、运输及贮存。

本文件适用于化学沉淀法和膜蒸馏法的处理磷矿废水回用工作流程。

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 191 包装储运图标志

GB 8978 污水综合排放标准

GB/T 13306 标牌

GB/T 13384 机电产品包装通用技术条件

GB/T 31189 金属磷化废水中磷回收技术规范

GB/T 50087 工业企业噪声控制设计规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 工作原理及制备

4.1 工作原理

工作整体流程如下：

- 先将高氟高磷废水收集至收集罐，向收集罐内加入氯化钙，以生成含磷污泥，进行过滤，得到除磷废水，通入除氟调节池；
- 接着将除磷废水与 LiF 废水通入除氟调节池混合，向除氟调节池加入石灰乳浊液，调节至弱碱性；
- 然后向碱性废水中加入含钙溶剂，进行过滤，取过滤液，向过滤液中再次加入含钙溶剂，进行过滤，取二次过滤液作为上清液；
- 最后向上清液中加入硅与氯化钠的混合物，调整上清液至中性得到处理液，加入 PAC、PAM，进行过滤，重复步骤，以使过滤液符合排放标准，收集回收沉淀。

4.2 硅与氯化钠的混合物制备

一份硅与氯化钠的混合物的制备过程如下：

- 先将 1 份硅研磨至 200-300 目，将 2-3 份氯化钠研磨至 150-200 目；
- 然后将两者均匀混合，得到硅与氯化钠的混合物（每升废水需要加入一份硅与氯化钠的混合物）。

4.3 含钙溶剂的制备

一份含钙溶剂的制备过程如下：

- 先将 250g-350g 份氯化钙溶于水；

- b) 将 PAC、PAM 加入溶液中，PAC 的加入量为 200-300mg/L，PAM 的加入量为 3-10mg/L，得到含钙溶剂。

5 技术要求

5.1 一般要求

- 5.1.1 所有外购件和外协件应有产品合格证明文件，经验收合格后方可进行装配。
- 5.1.2 产品应符合本标准规定，并按照规定程序批准的图样和技术文件制造。

5.2 外观要求

- 5.2.1 装置结构及其布局应合理，造型应美观，色彩应和谐。
- 5.2.2 外观表面应平整匀称、不应有明显的凹陷、划伤、裂缝、变形。
- 5.2.3 外观表面涂(镀)层不应有气泡、龟裂、脱落或锈蚀等缺陷，面膜应平整、牢固。
- 5.2.4 各部件接合处应稳定且灵活，应便于操作、维修、校准和检验。

5.3 材料

- 5.3.1 装置的材料应符合或不低于相应的国家标准的有关规定，并具有材料合格证书、质量证明等技术文件，否则废水回收处理装置制造厂应对其进行化学分析和机械性能试验，以确定其满足使用要求。
- 5.3.2 选用材料应具有较高的防腐性和耐锈性。

5.4 装配

- 5.4.1 设备应满足所需要的机械强度和刚性，性能可靠。
- 5.4.2 产品设计与安装应充分考虑调试、操作及维修的方便性。
- 5.4.3 通电后应能正常工作，显示部分应清晰完整。
- 5.4.4 零部件装配时，要求紧固件连接牢固、无松动现象，运动件应运转自如，无异常轴向窜动。
- 5.4.5 设备工作时不应有异常声响和不规则的振动。

5.5 安全操作

- 5.5.1 应符合 GB/T 31189 的相关技术要求。
- 5.5.2 处理装置的运行过程应制定详细的运行管理、维护保养制度和操作规程，各类设施设备应按照设计的工艺要求使用。

5.6 环保

- 5.6.1 处理装置应对废水的处理实施全过程控制，处理装置运行过程中应避免和减少二次污染，对产生的二次污染应治理达标后排放。
- 5.6.2 处理后的废水应符合 GB 8978 的规定或相关排放标准要求。
- 5.6.3 设备的噪声水平应符合 GB/T 50087 的规定。

6 试验方法

6.1 外观

在自然光线下，采用目测法及手触法。

6.2 装配稳固

设备正常运转条件下，观察整机运行是否运行平稳、有无异响、各零部件有无脱落现象。

6.3 环保

使用专业检测仪器设备检测处理过后的水是否达到了排放回收的标准。

7 工艺流程

7.1 除磷处理

- 7.1.1 氯化钙与磷酸溶液反应产生磷酸钙等沉淀，实现除磷处理。
- 7.1.2 先将溶液内的物质进行氧化处理，氧化完成后，为便于后续步骤产生沉淀，将收集罐内溶液调制碱性，避免酸性环境阻碍沉淀生成。
- 7.1.3 收集高氟高磷废水，进行除磷处理，得到除磷废水。
- 7.1.4 具体包括如下步骤：
- 将高氟高磷废水收集至收集罐；
 - 向收集罐内加入盐酸、次氯酸钠进行氧化；
 - 加入碱液，使收集罐内溶液调制碱性；
 - 向收集罐内加入氯化钙，以生成含磷污泥；
 - 进行过滤，得到除磷废水，通入除氟调节池（过滤方式采用砂滤，沉淀后的上清液进入砂滤过滤器，并定期利用砂滤产水对砂滤过滤器进行反冲洗，反冲洗产生的浓水以及砂滤后的出水作为除磷废水进入除氟调节池）。

7.2 调节碱性

- 7.2.1 除磷废水与 LiF 废水混合，调节至碱性，形成碱性废水。
- 7.2.2 具体包括如下步骤：
- 将除磷废水与 LiF 废水通入除氟调节池混合；
 - 加入石灰乳浊液，调节至弱碱性。

7.3 初步除氟

- 7.3.1 采用两级钙法，对废水内的氟进行二次处理，能够尽量将废水内的氟含量降低至 15mg/L 以下。
- 7.3.2 含钙溶剂包括氯化钙溶液、PAC、PAM。
- 7.3.3 氯化钙与废水中氟离子发生反应生成沉淀，加入 PAC、PAM，能够加速其自然沉淀。
- 7.3.4 采用钙法对碱性废水进行初步除氟，形成沉淀以及上清液。
- 7.3.5 具体包括如下步骤：
- 向碱性废水中加入含钙溶剂，进行过滤，取过滤液；
 - 向过滤液中再次加入含钙溶剂，进行过滤，取二次过滤液作为上清液。

7.4 深度除氟

- 7.4.1 硅与氢氟酸进行反应，反应式为 $6\text{HF} + \text{Si} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2$ 。
- 7.4.2 由于加入了氯化钠，会生成氟硅酸钠，为工业生产较为重要的原材料，实现废水处理的同时，实现可观的经济收益。
- 7.4.3 向上清液中加入硅与氯化钠的混合物，进行深度除氟，收集回收沉淀。
- 7.4.4 具体包括如下步骤：
- 向上清液中加入硅与氯化钠的混合物；
 - 调整上清液至中性得到处理液，加入 PAC、PAM，进行过滤；（过滤方式采用砂滤，并定期利用砂滤产水对砂滤过滤器进行反冲洗，反冲洗产生的浓水与砂滤后的出水混合）。
 - 重复步骤 b)，以使过滤液符合排放标准；
 - 重复步骤 b)，以使氟含量降至 1PPM；
 - 加入强氧化剂，氧化有机物，以使过滤液符合排放标准（强氧化剂为 H_2O_2 ，对有机物进行氧化，还能够对硅进行氧化，使硅氧化成二氧化硅，二氧化硅与氢氟酸能够进行反应， $6\text{HF} + \text{SiO}_2 = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。反应速率快于硅与氢氟酸的反应速度， H_2O_2 加速了硅与氢氟酸的反应，为使过滤液符合排放标准，在排放之前需要采用氧化剂将其含有的有机物氧化去除）。
 - 收集回收沉淀。