

ICS 13.060.30

CCS Z05

团 体 标 准

T/ACEF 130—2024

新能源电池工业废水处理技术指南

磷酸铁锂电池

Technical Guidelines for Industrial Wastewater Treatment in New Energy Battery

lithium iron phosphate battery

2024-02-04 发布

2024-03-01 实施

中 华 环 保 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 基本规定 | 2 |
| 5 阴极废水处理工艺设计 | 2 |
| 5.1 一般规定 | 2 |
| 5.2 车间废水 | 2 |
| 5.3 综合废水 | 4 |
| 5.4 低浓度综合废水 | 5 |
| 6 阳极废水处理工艺设计 | 6 |
| 6.1 设计水质 | 6 |
| 6.2 处理工艺 | 7 |
| 6.3 技术要求 | 7 |
| 7 电解液废水处理工艺 | 7 |
| 7.1 设计水质 | 7 |
| 7.2 处理工艺 | 8 |
| 7.3 技术要求 | 8 |
| 8 施工与验收 | 8 |
| 9 运行与维护 | 9 |
| 9.1 水质控制 | 9 |
| 9.2 运行维护 | 9 |
| 附录 A（资料性）A.1 磷酸铁锂废水处理项目 | 10 |
| 附录 A（资料性）A.2 新能源废水处理项目 | 10 |

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。

本文件为首次发布。

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。

本文件由中华环保联合会水环境治理专业委员会、四川恒泰环境技术有限责任公司提出。

本文件由中华环保联合会归口。

本文件主编单位：中华环保联合会水环境治理专业委员会、四川恒泰环境技术有限责任公司、中环博通环保咨询（北京）有限公司、四川美峰环境治理有限责任公司。

本文件参编单位：四川省固体废物与化学品管理中心、北京华宇辉煌生态环保科技股份有限公司、广东百惠浦环保节能发展有限公司、湖南澳维科技股份有限公司、甘肃创新环境科技有限责任公司、四川省生态环境科学研究院、江苏中电创新环境科技有限公司、深圳永清水务有限责任公司、甘肃省生态环境工程评估中心、宜宾博原环境科技有限责任公司、安徽九辰环境科技有限公司、北京中科康仑环境科技研究院有限公司、上海世蓉工程咨询有限公司、西南科技大学、中国市政工程西南设计研究总院有限公司、四川拓璞环保科技有限公司、工大开元环保科技（南京）有限公司、苏州湛清环保科技有限公司、中国电子系统工程第四建设有限公司、苏州普希环保科技有限公司、镇江市途志安全环保科技有限公司、苏州工业园区清源华衍水务有限公司。

本文件主要起草人：刘愿军、孙冬、丁炜鹏、何小芬、杨洋、李伟、张旭擎、肖顺林、谭刚、王文川、刘宜、尚闽、佟灿、余婷婷、路宏伟、杜晓亮、彭涛嘉、王春、田晓刚、王莹、赵东霞、周伟、王俊、王丽苑、杨万海、陈海峰、刘晨明、靳天翔、刘畅、樊敏、蒋卉、李志刚、赵忠富、周正林、刘根廷、王磊、陈胜利、林小锋、陈胜君、黄仲俊、王玉新、刘金圣、王玉明、关永年。

新能源电池工业废水处理技术指南 磷酸铁锂电池

1 范围

本文件规定了磷酸铁锂电池工业废水处理的基本规定、阴极废水处理工艺设计、阳极废水处理工艺设计、电解液废水处理工艺设计、施工与验收、运行与维护等。

本文件适用于磷酸铁锂电池工业废水处理设施的设计、施工与验收、运行与维护。

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 50013 | 室外给水设计标准 |
| GB 50014 | 室外排水设计标准 |
| GB 50141 | 给水排水构筑物工程施工及验收规范 |
| GB 51441 | 电子工业废水处理工程设计标准 |
| HJ/T 270 | 环境保护产品技术要求 反渗透水处理装置 |
| HJ/T 271 | 环境保护产品技术要求 超滤装置 |
| HJ 579 | 膜分离法污水处理工程技术规范 |
| HJ 298 | 危险废物鉴别技术规范 |
| HJ/T 334 | 环境保护产品技术要求 电渗析装置 |
| HJ/T 369 | 环境保护产品技术要求 水处理用加药装置 |
| HJ 2006 | 污水混凝与絮凝处理工程技术规范 |
| HJ 2038 | 城镇污水处理厂运行监督管理技术规范 |

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

新能源电池 new energy battery

基于将清洁能源转化成电能的新能源技术开发的或使用新型电池电极新材料的电池。新能源电池类型包括锂离子电池、镍氢电池、燃料电池、铅酸电池、超级电容器、钠硫电池和太阳能电池等。

3.2

磷酸铁锂电池 lithium iron phosphate battery

使用磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）作为阴极材料，碳作为阳极材料的锂离子电池。

3.3

磷酸铁锂电池阳极废水 lithium iron phosphate battery anode wastewater

磷酸铁锂电池天然石墨等阳极材料生产废水，包括酸洗废水和清洗废水。

3.4

磷酸铁锂电池阴极废水 lithium iron phosphate battery cathode wastewater

磷酸铁锂电池阴极材料生产废水，包括烧结废水、清洗废水和实验室废水等车间废水，循环冷却水、锅炉废水、膜系统浓水及反冲洗水和蒸发冷凝水等综合废水，硝酸钾、硝酸钠生产过程中产生的低浓度蒸发冷凝废水、清洗废水等低浓度综合废水。

3.5

磷酸铁锂电池电解液废水 lithium iron phosphate battery electrolyte wastewater

无水氟化氢法生产六氟磷酸锂过程产生的废水，包括含氟废水和清洗废水。

4 基本规定

4.1 设计进水水质宜按类似生产工艺的实测数据，并结合项目环境影响评价确定。不具备上述条件时，可按本文件确定的主要污染物浓度确定。

4.2 磷酸铁锂电池工业废水处理的污泥脱水宜采用机械压滤方式。

4.3 加药计量泵流量调节、调节精度及配制药液浓度允差应符合 HJ/T 369 的规定。

5 阴极废水处理工艺设计

5.1 一般规定

磷酸铁锂电池阴极废水可包括车间废水、综合废水、低浓度综合废水。低浓度综合废水宜处理后回用。

5.2 车间废水

5.2.1 设计水质

车间废水宜包括磷酸铁锂材料生产过程中产生的烧结废水、清洗废水、实验室废水、串料废水等。主要污染物及含量见表 1。

表 1 车间废水主要污染物及含量

| 主要污染物 | 单位 | 含量 |
|----------------------------|------|------------|
| pH | — | 3~5 |
| 化学需氧量 (COD _{Cr}) | mg/L | 200~300 |
| 氨氮 | mg/L | 40~60 |
| 总磷 | mg/L | 300~500 |
| 硝酸盐 | mg/L | 8000~10000 |
| 锂 | mg/L | 1800~2200 |

表 1 车间废水主要污染物及含量（续）

| | | |
|---------------------------|------|-------------|
| 铁 | mg/L | 6000~8000 |
| 钠 | mg/L | 300~400 |
| 钙（以 CaCO ₃ 计） | mg/L | 200~300 |
| 镁（以 CaCO ₃ 计） | mg/L | 300~500 |
| 硬度（以 CaCO ₃ 计） | mg/L | 600~800 |
| 溶解性总固体 | mg/L | 20000~25000 |

5.2.2 处理工艺

车间废水处理宜采用物理、化学处理方法。蒸发母液宜采用干燥系统减量后外运处置。处理工艺流程见图 1。磷酸铁锂废水处理项目见附录 A.1。

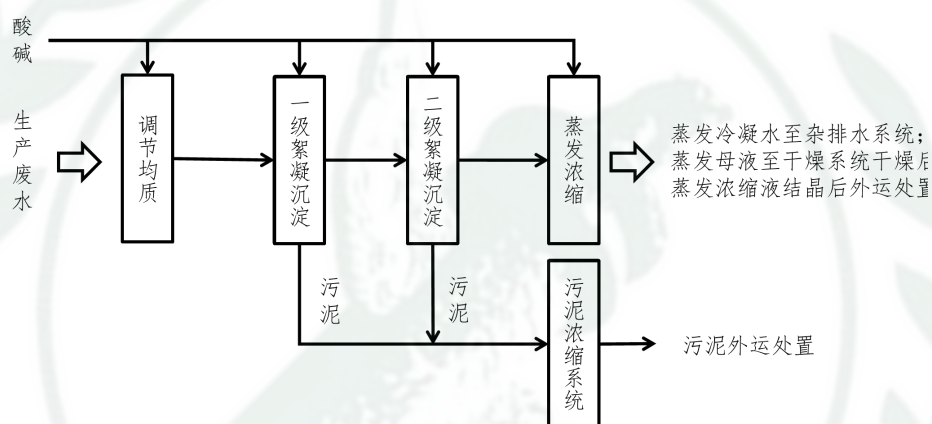


图 1 车间废水处理工艺流程图

5.2.3 技术要求

5.2.3.1 调节均质应符合下列规定：

- 调节均质构筑物容积宜根据生产特点确定，停留时间（HRT）宜为 2~3d；
- 调节均质构筑物应具备混合搅拌功能，宜配备空气搅拌或机械搅拌装置，空气搅拌强度宜为 $(0.6\sim0.9) \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ ，机械搅拌强度宜为 $(2\sim6) \text{ W}/\text{m}^3$

5.2.3.2 混凝沉淀应符合下列规定：

- 混凝沉淀宜采用两级处理工艺；一级混凝沉淀有效去除废水中的硬度类金属离子及悬浮物，二级混凝沉淀进一步去除废水中的悬浮物，满足蒸发系统进水要求。
- 一级混凝沉淀 pH 值宜为 7.0~9.0，二级混凝沉淀 pH 值宜为 6.0~8.0。
- 混凝沉淀设计及工艺参数应符合 GB 50013 的规定

5.2.3.3 蒸发浓缩应符合下列规定：

- 蒸发浓缩宜设置进水调节池，调节池 pH 值宜为 6.0~7.5，HRT 不宜小于 12h；
- 蒸发浓缩可采用多效蒸发或 MVR 蒸发系统；
- 蒸发浓缩盐浓缩宜采用离心脱盐技术，出料比重应为 1.20~1.40g/mL；

d) 进入蒸发系统的亚硝酸盐不应大于 0.01%

5.2.3.4 污泥浓缩系统应符合 GB 50014 的规定。

5.3 综合废水

5.3.1 设计水质

综合废水宜包括磷酸铁锂电池阴极材料生产过程中产生的循环冷却水、锅炉废水、膜系统浓水及反冲洗水、蒸发冷凝水。主要污染物及含量见表 2。

表 2 综合废水主要污染物及含量

| 主要污染物 | 单位 | 含量 |
|----------------------------|------|---------|
| pH | — | 6~9 |
| 化学需氧量 (COD _{Cr}) | mg/L | 150~200 |
| 总氮 | mg/L | 50~60 |
| 氨氮 | mg/L | 40~55 |
| 总磷 | mg/L | 1~3 |
| 硬度 (以 CaCO ₃ 计) | mg/L | 120~140 |
| 溶解性总固体 | mg/L | 400~600 |
| 悬浮物 (SS) | mg/L | 100~120 |

5.3.2 处理工艺

综合废水处理宜采用物理、化学、生物处理方法。处理工艺流程见图 2。磷酸铁锂废水处理项目见附录 A.1。

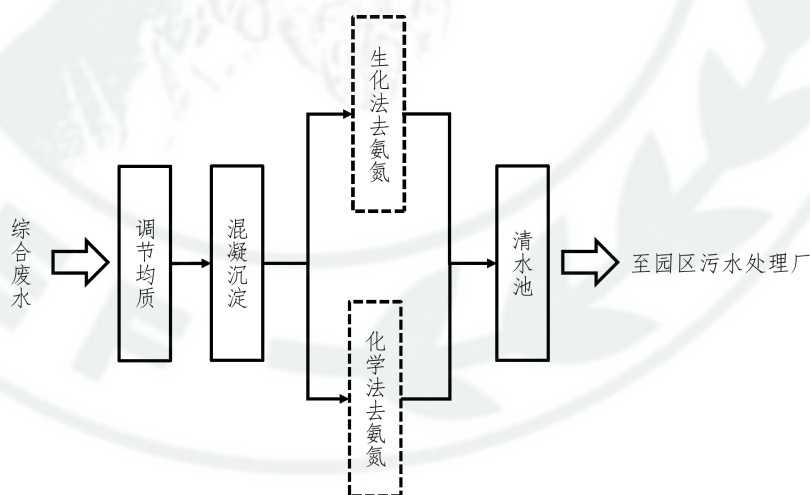


图 2 综合废水处理工艺流程图

5.3.3 技术要求

5.3.3.1 调节均质应符合下列规定：

- 调节均质构筑物容积宜根据生产特点确定，HRT 不宜小于 24h；
- 调节均质构筑物应具备混合搅拌功能，宜配备空气搅拌或机械搅拌装置。

5.3.3.2 混凝沉淀

混凝沉淀设计及工艺参数应符合 HJ 2006 的规定。

5.3.3.3 生化法去氨氮

生化法去氨氮设计及工艺参数应符合 GB 50014 的规定。

5.3.3.4 化学法去氨氮应符合下列规定：

- a) 去氨氮宜使用折点加氯法，有效氯与去除氨氮的质量比宜为 8~10；
- b) 氨氮去除构筑物 HRT 不宜小于 60min。

5.4 低浓度综合废水

5.4.1 设计水质

低浓度综合废水宜包括磷酸铁锂、硝酸钠生产过程中产生的冷凝水、清洗水等。主要污染物及含量见表 3。

表 3 低浓度综合凝废水主要污染物及含量

| 主要污染物 | 单位 | 含量 |
|----------------------------|------|-----------|
| pH | — | 6~7 |
| 温度 | ℃ | 60~85 |
| 化学需氧量 (COD _{Cr}) | mg/L | 30~50 |
| 硝酸盐 | mg/L | 400~500 |
| 锂 | mg/L | 350~450 |
| 总铁 | mg/L | 6~10 |
| 钠 | mg/L | 600~800 |
| 钙 (以 CaCO ₃ 计) | mg/L | 50~100 |
| 镁 (以 CaCO ₃ 计) | mg/L | 100~150 |
| 硬度 (以 CaCO ₃ 计) | mg/L | 150~260 |
| 碱度 | mg/L | 50~80 |
| 溶解性总固体 | mg/L | 1500~2000 |

5.4.2 处理工艺

低浓综合废水处理应采取温度和硬度控制措施后再处理。处理工艺宜采用物理、化学方法。处理工艺流程见图 3。磷酸铁锂废水处理项目见附录 A.1。

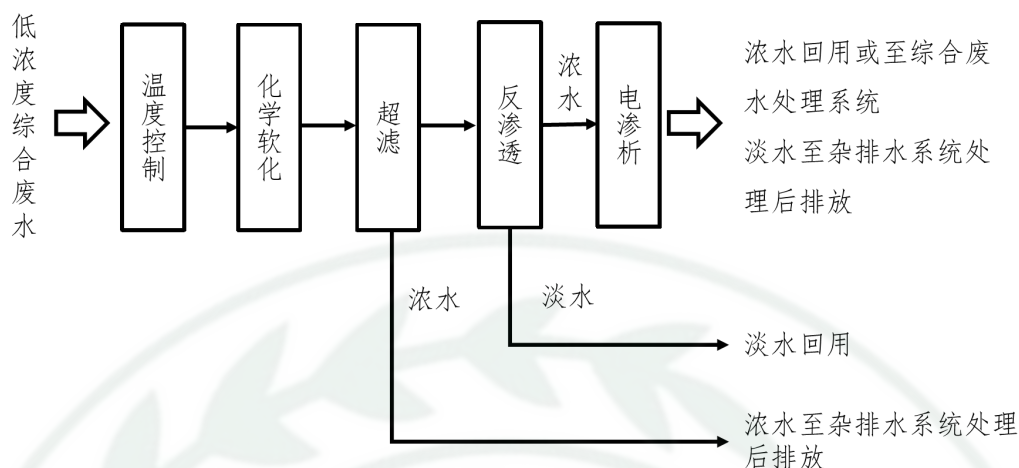


图3 低浓综合废水处理工艺流程图

5.4.3 技术要求

5.4.3.1 温度控制

低浓度综合废水处理温度控制应符合 GB 51441 的规定。

5.4.3.2 化学软化应符合下列规定：

- a) 废水水质软化宜采用双碱法，投加碳酸钠或石灰等碱性试剂产生难溶沉淀，投加碳酸钠 pH 值宜为 11~12；
- b) 废水经软化后 pH 值宜为 6.0~7.5。

5.4.3.3 超滤应符合下列规定：

- a) 超滤系统设计应符合 HJ 579 的规定。
- b) 超滤装置应符合 HJ/T 271 的规定。

5.4.3.4 反渗透应符合下列规定：

- a) 反渗透进水浊度不应大于 1NTU，淤泥密度指数（SDI）不应大于 3；氧化还原电位（ORP）不宜大于+200mV；
- b) 反渗透（RO）装置应符合 HJ/T 270 的规定。

5.4.3.5 电渗析应符合下列规定：

- a) 电渗析装置应符合 HJ/T 334 的规定；
- b) 电渗析浓水宜回收锂盐循环利用。

6 阳极废水处理工艺设计

6.1 设计水质

阳极废水宜包括生产过程中产生的酸洗废水和清洗废水。主要污染物及含量见表 4。

表 4 阳极废水主要污染物及含量

| 主要污染物 | 单位 | 含量 |
|----------------------------|------|-----------|
| pH | — | 1~2 |
| 化学需氧量 (COD _{Cr}) | mg/L | 600~800 |
| 总氮 | mg/L | 7~10 |
| 氨氮 | mg/L | 5~8 |
| 总磷 | mg/L | 0.5~2 |
| 氟化物 | mg/L | 100~300 |
| 悬浮物 (SS) | mg/L | 2500~3000 |

6.2 处理工艺

阳极生产废水处理宜采用物理、化学方法。处理工艺流程见图4。磷酸铁锂电池处理项目见附录 A.2。

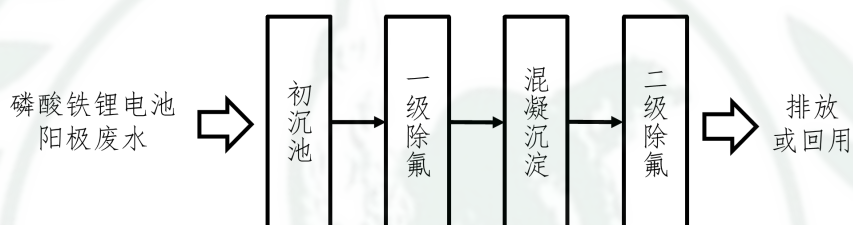


图 4 阳极废水处理工艺流程图

6.3 技术要求

6.3.1 初沉池设计及工艺参数应符合 GB 50014 的规定。

6.3.2 除氟和混凝沉淀设计及工艺参数应符合下列规定：

- 除氟宜采用两级除氟工艺，一级 pH 值宜为 7.5~8.5；二级 pH 值宜为 6~7；
- 一级除氟的除氟剂宜采用石灰或氯化钙，钙与氟的质量比宜为 1.4~2.1，
- 反应搅拌强度宜为 (20~80) r/min，反应搅拌时间宜为 45min；
- 混凝沉淀设计及工艺参数应符合 HJ 2006 的规定；
- 二级除氟设计及工艺参数应符合 GB 50013 的规定

6.3.3 根据排放要求，对于硬度及 TDS 排放标准有要求的，需响应技术措施。

7 电解液废水处理工艺设计

7.1 设计水质

电解液废水宜包括含氟废水和清洗废水（是否像图 2 一样标注在图 5 左侧），电解液废水进水主要污染物及含量见表 5。

表 5 电解液废水进水主要污染物及含量

| 主要污染物 | 单位 | 含量 |
|----------------------------|------|-----------|
| pH | — | 3~5 |
| 化学需氧量 (COD _{Cr}) | mg/L | 150~220 |
| 氨氮 | mg/L | 15~20 |
| 总氮 | mg/L | 45~60 |
| 氟化物 | mg/L | 2500~3500 |
| 硬度 (以 CaCO ₃ 计) | mg/L | 70~90 |
| 悬浮物 (SS) | mg/L | 450~600 |

7.2 处理工艺

电解液废水处理宜采用物理、化学方法。处理工艺流程见图 5。

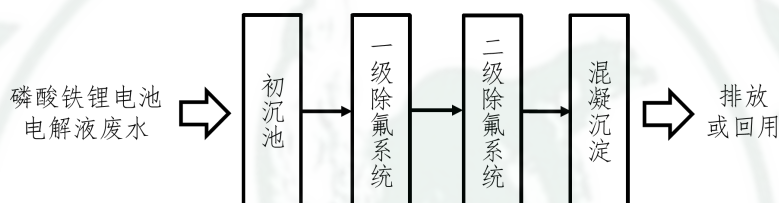


图 5 电解液废水处理工艺流程图

7.3 技术要求

7.3.1 初沉池设计及工艺参数应符合 GB 50014 的规定。

7.3.2 除氟和混凝沉淀设计及工艺参数应符合下列规定：

- a) 除氟宜采用两级除氟工艺，一级除氟设计参数见本指南 6.3.2；
- b) 二级除氟宜投加硫酸铝，铝离子与含氟量的质量比宜为 10~15。
- c) 混凝沉淀设计及工艺参数应符合 HJ 2006 的规定；

7.3.3 根据排放要求，对于硬度及 TDS 排放标准有要求的，需响应技术措施。

8 施工与验收

8.1 施工与验收应符合 GB 50108、GB 50141、GB 50205、GB/T 20801.5 的规定。

8.2 风机、泵类安装与验收应符合 GB 50275 的规定。

8.3 管道安装与验收应符合 GB 50268、GB/T 20801.4 的规定。

8.4 电渗析设备安装与验收应符合 HJ/T 334 的规定。

8.5 膜设备安装与验收应符合 HJ/T 270、HJ/T 271 的规定。

8.6 蒸发浓缩设备安装与验收应按设计要求和生产商技术文件执行。

9 运行与维护

9.1 水质控制

9.1.1 水质调节宜采用前后段调节池回流、超越或药剂投加方式。

9.1.2 工艺运行参数应根据末端污水处理设施出水水质及时调整。

9.2 运行维护

9.2.1 废水站污泥应进行危险废弃物鉴别，样品采集和检测应符合 HJ 298 的规定。

9.2.2 废水站运行维护应符合 HJ 2038 的规定。

9.2.3 膜分离技术装置运行维护应符合 HJ 579 的规定。



附录 A (资料性)

A.1 磷酸铁锂废水处理项目

A.1.1 项目简介: 该项目年产 3 万吨废水。针对磷酸铁锂生产过程中的高磷酸盐、铁盐、钙镁离子、氨氮等污染物, 综合应用“6 单元 N 系统”高难度工业废水处理技术, 采用高级氧化、膜分离、蒸发结晶等工艺进行分质处理、分质回收利用。出水总磷排放浓度限值为 1.0mg/L, 总铁小于 0.3mg/L, 硬度低于 450mg/L, 氨氮低于 10mg/L。废水中盐的种类多, 成分复杂, TDS 浓度高于 2000mg/L, 出水小于 1000mg/L。

A.1.2 废水组成

车间废水处理系统包括下列子系统:

a) 50m³/d 车间废水处理系统: 包括废酸废碱液、机封漏液、地面清洗液体、实验室废水, 设备清洗液体, 锅炉浓水, 事故处理池水处理;

b) 450m³/d 综合废水处理系统: 包括纯水装置产生的浓盐水、锅炉装置产生的浓盐水、初期雨水、循环水站排放的浓盐水、循环水站旁过滤器反洗排放的污泥水、膜过滤浓水处理;

3) 200m³/d 低浓度综合废水, 包括硝酸理、硝酸钠蒸发冷凝液。

A.1.3 工艺流程介绍

a) 车间废水系统处理工艺为: 废水调节池+一级 pH 调节池+混凝沉淀系统+二级 pH 调节池+蒸发进水池+双效蒸发系统; 蒸发淡水进入综合废水处理系统。

b) 综合废水系统处理工艺为: 综合废水调节池+混凝反应池+絮凝反应池+沉淀池系统+生化池去氨氮。

c) 低浓度综合废水处理工艺为: 降温池+软化系统+超滤+RO+电渗析系统, RO 膜淡水进行回用, 电渗析淡水进入综合废水系统, 浓水回用或者进入车间废水系统。

A.1.4 排放标准: 综合废水处理符合 GB 30484 的新建企业水污染物排放限值。

A.2 新能源废水处理项目

A.2.1 项目简介: 该项目为方形和圆柱储能电池生产废水处理项目。废水由地面清洗废水和搅拌罐清洗废水，清洗罐体过程中含有残留的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、钴酸锂、锰酸锂、钛酸锂、石墨、导电剂等的清洗废水，软水、纯水制备产生的浓水及锅炉外排水、喷淋塔碱洗排水组成。

A.2.2 废水组成: 本项目总处理水量 47m³/d。其中阳极废水包括生产过程中产生的酸洗废水和清洗废水约 12m³/d；综合废水包括高浓度负极清洗废水和地面清洗废水 13m³/d，碱洗塔废水 2m³/d 和锅炉外排水和纯水制备废水 20m³/d。

A.2.3 工艺流程介绍

a) 该废水站阳极废水采用“沉砂池+废水调节池+一级除氟池++二级除氟池+混凝沉淀池+超滤+反渗透系统+MVR 蒸发系统”工艺，处理工艺流程图见图 A.2-1；

b) 综合废水采用“调节均质池+一级混凝沉淀池+二级混凝沉淀池+氯化法去氨氮”工艺。废水处理系统产生的污泥经压滤后送至第三方处理，处理工艺流程图见图 A.2-2。

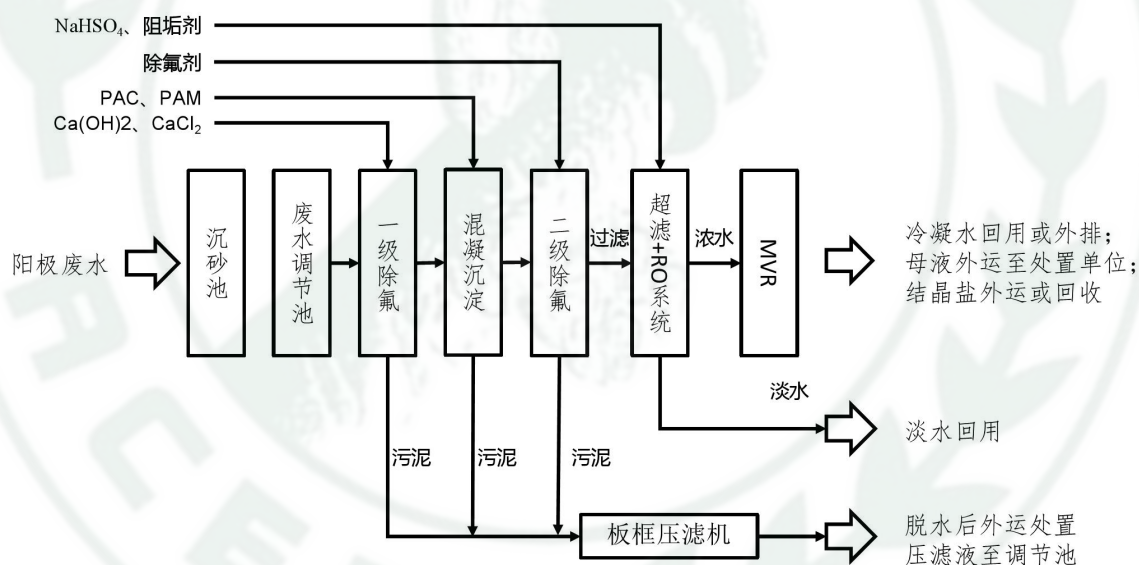


图 A.2-1 阳极废水系统处理工艺流程图

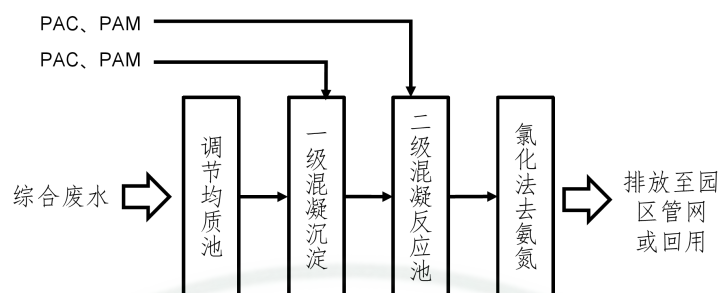


图 A. 1-2 综合废水系统处理工艺流程图

A.2.4 排放标准：设计出水符合 GB 30484 的新建企业水污染物排放限值。