

# 氨法磷酸铁废水“零排放”工程实例

庄力\*, 程军军, 董凯, 郑修军, 代奇志

(江苏久吾高科技股份有限公司, 南京 211808)

**摘要:** 以某企业磷酸铁生产废水“零排放”工程为例,从水质特点、工艺流程、设计参数、处理效果及经济效益等方面介绍了以“陶瓷膜+反渗透+MVR”为核心的“零排放”系统。回用水电导率 $<10\text{ }\mu\text{S/cm}$ ,蒸发结晶所得硫酸铵盐品质满足《肥料级硫酸铵》(GB/T 535—2020) I 型产品要求。实践证明,陶瓷膜能够高效分离磷酸铁生产废水中的沉淀物,且再生性能优异,以陶瓷膜为核心的预处理工艺确保了反渗透和 MVR 系统的稳定运行。按处理水量折算,吨水总运行成本 2.51 元,每年可节约用水 260 万 t,具备良好的经济、环境效益。

**关键词:** 磷酸铁; 陶瓷膜; 反渗透; MVR; 零排放

**中图分类号:** TQ028; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0146-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.017

目前,磷酸铁主流生产工艺有 3 种,分别是钠法工艺、氨法工艺和铁法工艺<sup>[1]</sup>,其中氨法工艺产生的废水除 pH 低、盐含量高之外还具有氨氮高、总磷高的特点,若处理不当直接排放到环境中极易造成水体富营养化。据测算,每生产 1 t 磷酸铁产生 50~70 m<sup>3</sup> 废水<sup>[2-3]</sup>,因此对磷酸铁生产废水的处理与利用对磷酸铁行业的可持续发展和生态环境的保护具有重要意义。

据报道,磷酸铁废水处理工艺有沉淀法<sup>[4]</sup>、磷酸铵镁结晶法、微生物分解法和膜分离法等<sup>[5]</sup>。沉淀法一般作为磷酸铁废水预处理工艺,采用氢氧化钙、硫酸铁或多种药剂组合,使废水中的硫酸根、磷以硫酸钙、磷酸铁或磷酸钙的形式沉淀,但是沉淀形成的硫酸钙、磷酸铁或者磷酸钙杂质含量高,难以再利用。磷酸铵镁结晶法反应过程对 pH、反应时间和加药配比等要求严格,磷酸铁废水中镁、氮和磷的比例不能满足反应要求,需要额外加入大量镁盐,且废水中含有较多铁、锰、铝等杂质,导致结晶得到的磷

酸铵镁纯度不高,无法直接回收利用。磷酸铁废水中硫酸盐含量高、pH 值低,微生物难以在强酸性和高盐环境下繁殖,因此微生物法并不适合处理磷酸铁生产废水。而膜分离技术因其出色的分离效率不仅能够实现废水的高效回用,同时耦合蒸发结晶等技术能够回收废水中的无机盐,只要做好废水的预处理,膜分离技术将是磷酸铁废水处理的不二之选<sup>[6-8]</sup>。

在“零排放”工艺中,混凝沉淀+多介质+中空纤维超滤的预处理工艺已广泛应用,但在磷酸铁生产废水“零排放”中,由于钙、镁、铁、锰等离子含量高,混凝沉淀效果难以保证,多介质和中空纤维超滤污堵频繁,大量投加 PAC(聚合氯化铝)和 PAM(聚丙烯酰胺)则会影响后端反渗透膜的稳定运行。而板框+陶瓷膜的预处理工艺不依赖沉淀效果,占地面积小,错流过滤的运行方式使得陶瓷膜具备更好的抗污染性能,能够高效去除悬浮物。

本项目设计以膜分离技术为核心,耦合蒸发结

收稿日期: 2024-09-11; 修改稿收到日期: 2025-01-17

第一作者简介: 庄力(1994-),男,江苏镇江人,硕士研究生,主要研究方向为膜分离技术与应用。\* 通讯作者, E-mail: 1191249067@qq.com

引用本文: 庄力,程军军,董凯,等. 氨法磷酸铁废水“零排放”工程实例[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 146-152.

Citation: Zhuang L, Cheng J J, Dong K, et al. An example of “zero discharge” project of iron phosphate wastewater from ammonia processes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 146-152.

晶技术,形成以“陶瓷膜-反渗透-MVR(蒸汽机械再压缩技术)<sup>[9-11]</sup>”为核心的“零排放”工艺。该工艺稳定可靠,可实现磷酸铁生产废水回用和硫酸铵盐资源化利用的目的。

## 1 工程概况

某企业新规划 5 万 t/a 磷酸铁项目,该项目采用氨法合成工艺,利用硫酸法钛白副产硫酸亚铁为

原料生产磷酸铁,生产过程中主要产生母液、一洗水和二洗水三股废水,母液 110 m<sup>3</sup>/h,一洗水 76 m<sup>3</sup>/h,二洗水 141 m<sup>3</sup>/h,废水中主要成分为硫酸铵,杂质有钙、镁、铁、锰等金属离子和磷,废水呈现出 pH 低、氨氮高、总磷高的特点。要求对废水进行“零排放”处理,实现水回用并回收废水中的硫酸铵盐,回用水要求电导率<10μS/cm。设计进水水质如表 1 所示。

表 1 设计进水水质  
Table 1 Design inflow water quality

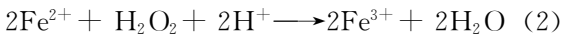
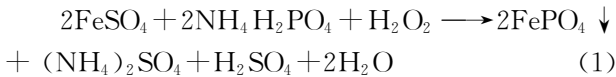
项目	pH	COD	氨氮	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+/3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
一洗水	1.5~2	0~50	500	1 150	800	10~20	0~50	200~300	0~50
二洗水	2~4	0~30	300	990	250	0~5	0~2	20~50	0~10
母液	0.7~1	0~100	7 000	65 000	2 000	100~200	800~1 000	500~800	100~200

## 2 工艺流程及特点

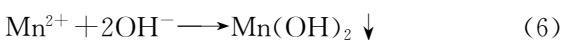
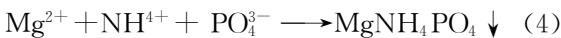
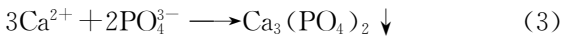
### 2.1 工艺原理

由于磷酸铁氨法工艺产生的废水中主要含硫酸铵,因此在预处理工艺中采用氨水调节 pH 值,经理论分析与实验验证,调节 pH 8~8.5 能有效去除废水中钙、镁、铁、锰等金属离子,其中钙主要以磷酸钙形式沉淀,镁主要以磷酸铵镁形式沉淀,铁一部分以磷酸铁形式沉淀,一部分以氢氧化铁形式沉淀,锰主要以磷酸锰形式沉淀。一级、二级反应池发生的主要化学反应如下:

一级反应池:



二级反应池:



### 2.2 工艺流程

根据水质特性,将一洗水和二洗水混合,统称洗水,对母液和洗水采取分质处理的思路,洗水和母液单独预处理,洗水经低压反渗透预浓缩后再与母液混合,通过高压反渗透进一步提浓。本项目采用无机陶瓷膜替代常规沉淀池+多介质+超滤的组合工

艺,可有效解决因氢氧化镁等沉淀物沉淀效果差导致的多介质频繁反洗、超滤频繁污堵等问题,实现稳定的预处理效果。此外,通过锰砂和树脂工艺进一步降低不能完全沉淀的钙、镁、铁、锰等金属离子含量,为反渗透系统的稳定运行提供条件,工艺流程如图 1 所示。

由图 1 可知,母液首先进入反应池,反应池设置两级,在一级反应池中投加双氧水,在酸性条件下与废水中亚铁离子形成芬顿反应,可降低废水 COD(化学需氧量)。在二级反应池采用氨水调节 pH 至 8~8.5 使金属离子和磷酸根形成沉淀,然后废水进入板框系统压滤,板框滤液进入陶瓷膜系统进一步去除悬浮物,陶瓷膜浓水回到前端板框系统,产水进入锰砂和树脂系统进一步降低铁、锰和钙、镁含量。树脂产水经超滤系统过滤后进入高压反渗透系统浓缩,浓水进入 MVR 系统。一洗水与二洗水混合后进入洗水反应池,和母液类似,在一级反应池投加双氧水,在二级反应池采用氨水调节 pH 至 8~8.5,反应后的废水进入陶瓷膜系统过滤,陶瓷膜浓水回到前端板框系统,产水与高压反渗透清水、蒸发冷凝水混合后进入反渗透 1 系统,反渗透 1 系统浓水进入反渗透 2 系统进一步浓缩,反渗透 1 清水和反渗透 2 清水进入反渗透 3 系统,反渗透 3 系统产水回用,浓水回到前端反渗透 1 系统。

### 2.3 工艺运行特点

本项目创造性地将无机陶瓷膜应用于磷酸铁废水“零排放”,形成以“陶瓷膜-反渗透-MVR”为主体的“零排放”工艺,陶瓷膜替代了常规工艺中沉淀

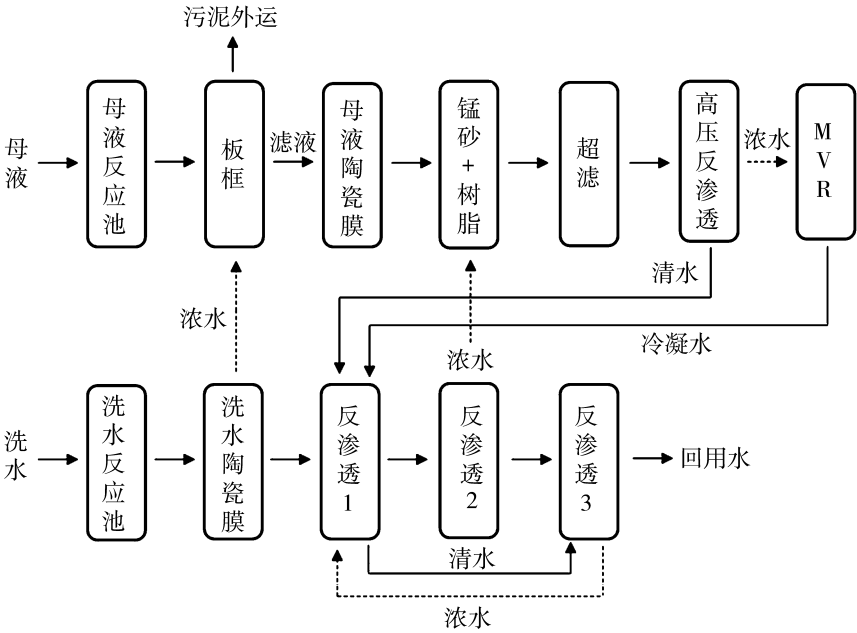


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flowchart

池+多介质+中空纤维超滤的组合,可有效解决因沉淀池+多介质组合工艺预处理效果差而导致的超滤膜频繁污堵的问题。陶瓷膜采用错流过滤的原理,其本身具备较强的抗污染能力,且污染后可采用强酸、强碱及强氧化剂清洗,再生性能出色。此外,陶瓷膜过滤精度高,具备耐高温的特性<sup>[12-14]</sup>。本项目中,磷酸铁废水温度在 40~70 ℃ 之间,在此高温体系中陶瓷膜水通量高,产水水质好,具备高效稳定的预处理

效果。锰砂和树脂能够进一步降低废水中铁、锰和钙、镁含量,为反渗透系统的稳定运行提供保障。

3 主要构筑物及设备参数

3.1 主要构筑物

主要构筑物如表 2 所示。

3.2 主要设备参数

主要设备参数如表 3 所示。

表 2 主要构筑物  
Table 2 Main structures

分类	构筑物	尺寸(L×W×H)/(m×m×m)	有效容积/m <sup>3</sup>	水力停留时间/h	数量/座
母液工段	调节池	8×5×5.5	220	2	1
	一级反应池	6×5×5.5	165	1.5	1
	二级反应池	5×5×5.5	137.5	2.5	2
	缓冲池	3×5×5.5	82.5	0.75	1
	锰砂滤池	3×2.5×5.5	41.25	1.1	3
	滤液缓冲池	3×2.5×3.5	26.25	0.24	1
	浓缩盐水池	5×5×5.5	137.5	1.25	1
洗水工段	调节池	5×5×5.5	137.5	1.27	2
	一级反应池	5×5×5.5	137.5	1.27	2
	二级反应池	5×5×5.5	137.5	2.53	4
	缓冲池	4×5×5.5	110	0.5	1
	中和废水池	4×5×2.5	50	—	1

表3 主要设备参数  
Table 3 Main equipment parameters

设备名称	主要参数
板框	3台,材质CS/HRL,单台过滤面积450 m <sup>2</sup> ;供料泵4台,3用1备,Q=150 m <sup>3</sup> /h,H=120 m,P=110 kW,压榨水泵2台,Q=20 m <sup>3</sup> /h,H=120 m,P=30 kW
母液陶瓷膜	2套,材质316L,单套过滤面积220 m <sup>2</sup> ;由12个组件构成,5:4:3排列,每个组件填装61支陶瓷膜;采用久吾高科管式陶瓷膜,材质α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,过滤精度50 nm,单套设计产水量≥60 m <sup>3</sup> /h
树脂	3台,材质CS/HRL,规格φ2 400×3 000,每台树脂塔配备树脂捕捉器1台,Q=50 m <sup>3</sup> /h
中空纤维超滤	1套,过滤面积3 570 m <sup>2</sup> ,设计产水量≥135 m <sup>3</sup> /h,采用久吾高科JW-2860-PVDF超滤膜元件,单支有效膜面积51 m <sup>2</sup>
高压反渗透	2套,单套产水能力≥32.5 m <sup>3</sup> /h,每套80支膜,采用杜邦XC70、XC120高压反渗透膜,每支膜壳内填装5支膜,11:5排列,设计通量11 L/(m <sup>2</sup> ·h);回收率≥50%
MVR	1套,设计处理量71.4 t/h,进料温度25~38℃,进料TDS(溶解性固体总量)150 g/L,蒸发量61.68 t/h,出盐量9.33 t/h,蒸汽消耗量0.25 t/h,外排母液0.39 t/h
洗水陶瓷膜	4套,材质316L,单套过滤面积165 m <sup>2</sup> ;由9个组件构成,4:3:2排列,每个组件填装61支陶瓷膜;采用久吾高科管式陶瓷膜,材质α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,过滤精度50 nm,单套设计产水量≥50 m <sup>3</sup> /h
反渗透1	3套,单套产水能力≥100 m <sup>3</sup> /h,每套156支膜,采用杜邦BW30-400苦咸水反渗透膜;每支膜壳内填装6支膜,15:7:4排列,设计通量17.3 L/(m <sup>2</sup> ·h),回收率75%
反渗透2	1套,单套产水能力≥85 m <sup>3</sup> /h,单套180支膜,采用杜邦SW30-400海水淡化反渗透膜;每支膜壳内填装5支膜,16:10:6:4排列,设计通量12.8 L/(m <sup>2</sup> ·h),回收率85%
反渗透3	3套,单套产水能力≥109 m <sup>3</sup> /h,每套108支膜,采用杜邦BW30-400苦咸水反渗透膜;每支膜壳内填装6支膜,10:6:2排列,设计通量27.3 L/(m <sup>2</sup> ·h),回收率85%

3.3 系统运行情况

该“零排放”系统自调试完成起至今已运行一年多,陶瓷膜+板框的组合工艺预处理效果稳定,具备良好的抗冲击能力,对母液和洗水来水连续取样一个月,水质分别如图2和图3所示。

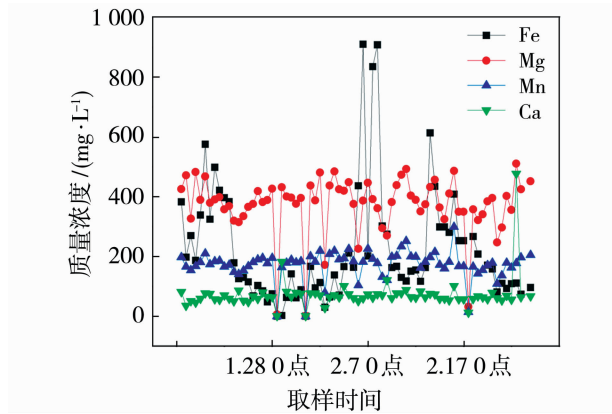


图2 母液水质  
Fig. 2 Water quality of mother liquid

母液和洗水水质总体较平稳,因前端生产的调整,来水水质偶尔会异常升高,在连续取样的一个月

内母液来水铁、镁、锰、钙质量浓度均值分别为223.2、

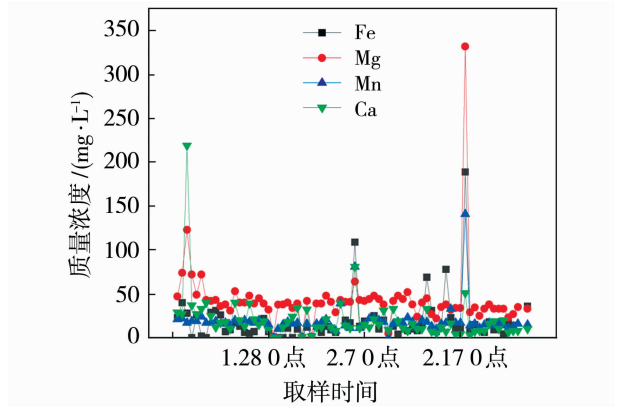


图3 洗水水质  
Fig. 3 Water quality of washing water

母液和洗水陶瓷膜产水水质分别如图4和图5所示。

得益于两级反应的方式和板框+陶瓷膜的预处理工艺设计,经陶瓷膜过滤后的母液和洗水中金属离子含量大幅降低,在连续取样的一个月

内母液来水铁、镁、锰、钙质量浓度均值分别为223.2、

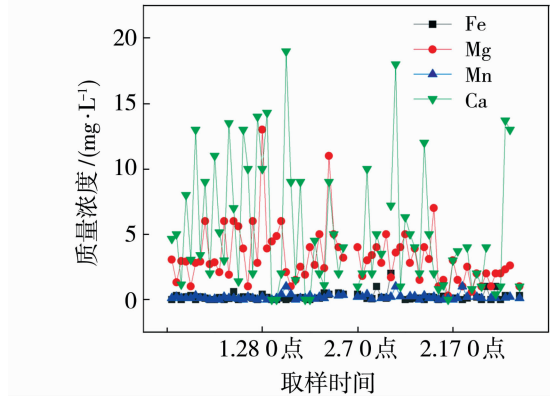


图 4 母液陶瓷膜产水水质

Fig. 4 Water quality of mother liquid ceramic membrane produced water

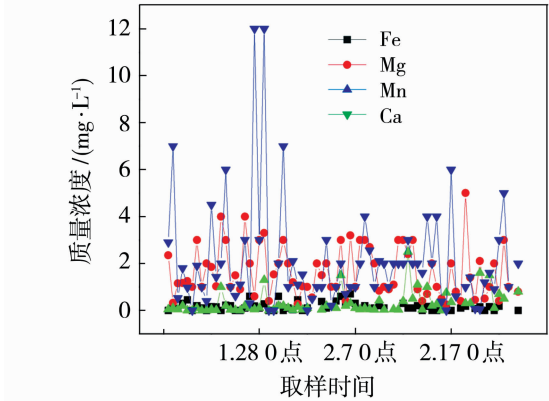


图 5 洗水陶瓷膜产水水质

Fig. 5 Water quality of ceramic membrane produced water for washing

表 4 陶瓷膜产水水质

Table 4 Water quality of ceramic membrane production water

项目	pH	Ca <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+/3+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	浊度/NTU
母液	7.35	5.3	3.2	0.21	0.18	0.23
洗水	7.36	2.1	1.6	0.16	0.32	0.22

注:陶瓷膜产水已回调 pH 值。

由表 4 可知,母液陶瓷膜产水钙、镁、铁、锰质量浓度均小于 6 mg/L,洗水陶瓷膜产水钙、镁、铁、锰质量浓度均小于 3 mg/L,这得益于沉淀反应+板框+陶瓷膜的预处理工艺,整个过程中废水维持较高温度的,保证了沉淀反应的速率和效果,板框和陶瓷膜的组合能去除 100%的沉淀物。陶瓷膜采用错流过滤的原理,同时设置反冲洗程序,可有效防止污染物在膜表面沉积,生产中每两周采用稀硫酸溶液对陶瓷膜进行清洗。

高压反渗透运行压力 5~7.5 MPa,化学清洗周期 1 个月,反渗透 1 运行压力 1.5~2 MPa,化学清洗周期 2 个月,反渗透 2 运行压力 2.5~4 MPa,化学清洗周期 2 个月,反渗透 3 运行压力 0.5~1.5 MPa,化学清洗周期 3 个月。

经检测,回用水水质符合设计要求,回用水水质如表 5 所示。

蒸发结晶所得硫酸铵盐品质满足《肥料级硫酸铵》(GB/T 535—2020) I 型产品要求,盐品质检测结果如表 6 所示。

4 经济效益分析

“零排放”系统稳定运行后,废水处理量约 330 m<sup>3</sup>/h,吨水总消耗 28.28 元,包括电费、药剂费、耗材、设备折旧、人工和固废处置;吨水总收益 25.77 元,包括硫酸铵和中水,吨水总运行成本 2.51 元,每年可节约用水 260 万 t。经济效益分析如表 7 所示。

表 5 回用水水质

Table 5 Reuse water quality

项目	pH	电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )	氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )
设计值	6~7.5	≤10	≈0	≤10
实际值	7.1	6.7	未检出	1.4

表 6 硫酸铵品质

Table 6 Quality of ammonium sulphate

%(质量分数)

项目	氮(N)	硫(S)	游离酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	水分(H <sub>2</sub> O)	水不溶物	氯离子(Cl <sup>-</sup> )
设计值	≥20.5	≥24	≤0.05	≤2	≤0.5	≤1
实际值	20.7	24.1	未检出	0.37	0.21	0.02

表 7 经济效益分析  
Table 7 Economic benefit analysis

项目	吨水费用/元	备注
电费	13. 77	电费按 0. 75 元/(kW·h)计
药剂费	9. 01	双氧水、氨水、硫酸、还原剂、杀菌剂、膜清洗剂
耗材	1. 28	陶瓷膜和 PVDF 超滤膜按 5 年折旧、反渗透膜和树脂按 3 年折旧、滤芯按 0. 25 年折旧
设备折旧	2. 2	不含土建、耗材,10 年折旧
人工	0. 34	每班 5 人,3 班
固废处置	1. 68	固废处置按 500 元/t 计
总消耗	28. 28	
硫酸铵	21. 77	硫酸铵按 800 元/t 计
中水	4	中水按 4 元/t 计
总收益	25. 77	硫酸铵、中水
总运行成本	2. 51	总消耗—总收益

注:所有吨水费用按照处理水量计算。

5 结论

1) 以“陶瓷膜-反渗透-MVR”为核心的工艺能够满足氨法磷酸铁生产废水“零排放”的需求,陶瓷膜+板框组合工艺预处理效果稳定,陶瓷膜产水浊度<0. 3 NTU,钙、镁质量浓度均小于 6 mg/L,铁、锰质量浓度均小于 0. 5 mg/L,良好的预处理效果保障了反渗透系统的稳定运行。

2) 根据水质特性对洗水和母液采取分质处理的思路,低压与高压反渗透组合使用,使反渗透系统的配置更加合理。回用水满足回用要求,蒸发结晶所得硫酸铵盐品质满足《肥料级硫酸铵》(GB/T 535—2020)Ⅰ型产品要求。

3) 按照处理水量折算,吨水总运行成本 2. 51 元,预计每年可节约用水 260 万 t,经济和环境效益显著。

参考文献:

[1] 郑 佶,刘 成,吴 天,等. 磷酸铁生产废水零排放处理技术研究与应用[J]. 工业安全与环保,2023,49(S1): 83-85.

[2] 刘茂举,龚福忠,铁云飞,等. 反渗透膜法处理磷酸铁生产废水的零排放工艺研究[J]. 无机盐工业,2021,53(8):101-105.

[3] 郭 举. 膜分离技术处理磷酸铁生产废水实验研究[J]. 云南化工,2019,46(2):14-17.

[4] 张 颖,许大勇,赵曙光,等. 磷酸铁生产废水中高浓度磷酸根的去除及回收[J]. 工业用水与废水,2023,54(4):25-28.

[5] 王君婷,马 航,查坐统,等. 磷酸铁工业废水处理工艺研究进展[J]. 无机盐工业,2024,56(6):26-33.

[6] 张忠朝,薛星原. 铵法磷酸铁废水处理副产硫酸铵工艺技术[J]. 磷肥与复肥,2023,38(11):38-39,44.

[7] 乐 晨,浦燕新,韩 颖. 新能源行业磷酸铁锂生产废水“零排放”处理技术研究[J]. 安徽化工,2022,48(5): 91-93.

[8] 贾军芳,陈 磊,钟芳华,等. 磷酸铁废水处理工艺研究[J]. 染料与染色,2023,60(4):54-57.

[9] 张雷泽雨,邓先涛,王淑娟. MVR 蒸发结晶技术在光纤制品洗气高盐废水处理中的应用[J]. 工业水处理,2024,44(1):191-197.

[10] 夏 传,刘 双,李绪忠,等. 铅锌冶炼废水脱盐零排放工程实例[J]. 工业水处理,2022,42(4):164-169.

[11] 周建强,张智超,董庆华,等. 膜耦合化学除硬技术在循环排污水零排工艺中的应用[J]. 膜科学与技术,2024,44(1):91-95.

[12] 黄晓帆,王 雷,朱跃钊. 陶瓷膜水处理技术应用与膜污染缓解研究进展[J]. 现代化工,2023,43(7):55-58.

[13] 张家轩,赵 霞,徐毓敏,等. 陶瓷膜水处理技术研究与应用[J]. 给水排水,2021,57(S1):45-51.

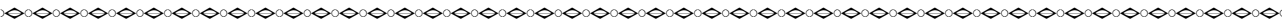
[14] 宋 涛,宁小亮,赵世凯,等. 陶瓷膜材料发展现状分析研究[J]. 现代技术陶瓷,2022,43(4):262-269.

**An example of “zero discharge” project of iron phosphate wastewater from ammonia processes**

*ZHUANG Li, CHENG Junjun, DONG Kai, ZHENG Xiujun, DAI Qizhi*  
(Jiangsu Jiuwu High-Tech Co., Ltd., Nanjing 211808, China)

**Abstract:** Taking the “zero discharge” project of iron phosphate production wastewater of an enterprise as an example, the “zero discharge” system with “ceramic membrane + reverse osmosis + MVR” as the core was introduced from the aspects of water quality characteristics, process flow, design parameters, treatment effect and economic benefits. The conductivity of recycled water was less than 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , and the quality of ammonium sulfate salt obtained by evaporation and crystallization met the requirements of type I products of “Fertilizer Grade Ammonium Sulfate” (GB/T 535—2020). Practice has proven that ceramic membranes could efficiently separate precipitates from wastewater from iron phosphate production, and had excellent regeneration performance. The pre-treatment process with ceramic membranes as the core ensured the stable operation of reverse osmosis and MVR systems. According to the conversion of treated water, the total operating cost was 2.51 yuan per ton of water, which could save 2.6 million tons of water every year, and had good economic and environmental benefits.

**Key words:** iron phosphate; ceramic membrane; reverse osmosis; MVR; zero discharge



(上接第 145 页)

**Study on membrane cleaning process of membrane distillation treatment of aniline wastewater**

*ZHANG Fangli<sup>1, 2</sup>, WU Cheng<sup>1, 2</sup>, CHEN Rizhi<sup>1, 2</sup>,  
WANG Zhaohui<sup>1, 2</sup>, WANG Xiaozu<sup>2</sup>, CUI Zhaoliang<sup>1, 2</sup>*

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** In this article, membrane distillation process was used to treat aniline wastewater. Membrane pollution in membrane distillation process was investigated, and the effects of different cleaning agents and cleaning sequence on membrane pollution and membrane flux were investigated according to pollution types. When the mass fraction of hydrochloric acid was 1% and the mass fraction of sodium hydroxide was 0.1%, the flux recovery rate of membrane distillation was the best, which was 97% of the initial flux, and the water contact angle of the membrane recovered to 114.6°, which was 96% of the original membrane. After cleaning, the stable operation time of membrane distillation was extended to 38 h. It provides a new idea for the selection of subsequent cleaning procedures for membrane distillation treatment of aniline wastewater.

**Key words:** membrane distillation; aniline wastewater; membrane cleaning