



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106868544 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(21)申请号 201710127073.0

(22)申请日 2017.03.06

(71)申请人 温州大学

地址 325000 浙江省温州市瓯海区东方南路38号温州市国家大学科技园孵化器

申请人 北京京润环保科技股份有限公司

(72)发明人 张伟明 陈庆 陈宝生 肖东

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

代理人 徐颖聪

(51)Int. Cl.

G25C 1/16(2006.01)

G25C 7/06(2006.01)

G22B 3/42(2006.01)

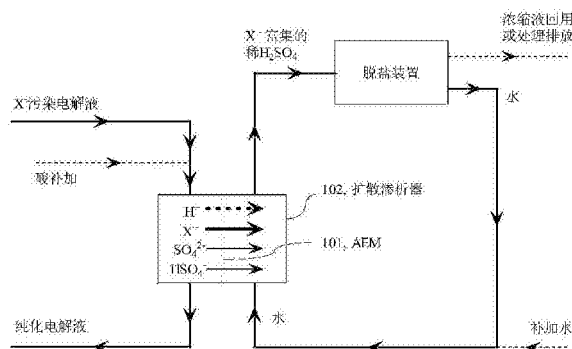
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法

(57)摘要

本发明提供了一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于调节电解液中的游离H2SO4浓度,将含有游离H2SO4的电解液通入扩散渗析器废酸室,以水为接收液以反向流方式通入扩散渗析器回收室,控制扩散渗析操作过程中电解液的流量强度,在扩散渗析器内部电解液中部分游离H2SO4及阴离子杂质在浓差驱动下透过膜传输至接收液中,形成一价阴离子杂质富集的稀H2SO4和纯化的电解液。本发明发展了扩散渗析新的使用方式,即从回收游离酸改变为选择性去除杂质离子,可同时解决锌电解液中去除氟氯杂质和废液处置的两个现存难题,为实现湿法冶金行业的资源循环利用提出了新的解决思路。



1. 一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于以下步骤:调节电解液中的游离 H_2SO_4 浓度,将含有游离 H_2SO_4 的电解液通入扩散渗析器废酸室,以水为接收液以反向流方式通入扩散渗析器回收室,控制扩散渗析操作过程中电解液的流量强度,在扩散渗析器内部电解液中部分游离 H_2SO_4 及阴离子杂质在浓差驱动下透过膜传输至接收液中,形成一价阴离子杂质富集的稀 H_2SO_4 和纯化的电解液;

其中,扩散渗析器中使用阴离子交换膜;

其中,所述硫酸体系电解液为 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 硫酸体系电解液中的一种或几种;

其中,所述一价阴离子杂质为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,扩散渗析产生的一价阴离子杂质富集的稀 H_2SO_4 经脱盐装置处理后回收净水,净水重新用作接收液;

其中,脱盐装置是反渗透、电渗析、热蒸馏或膜蒸馏装置中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,所述硫酸体系电解液为硫酸锌电解液,一价阴离子杂质为 F^- 和 Cl^- 。

4. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,所述硫酸体系电解液中 Cl^- 含量为200-10000mg/L, F^- 含量为50-1000mg/L。

5. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,扩散渗析操作过程中电解液的流量强度范围为 $1.6-20.0L h^{-1}m^{-2}$ 。

6. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,水和含有游离 H_2SO_4 的硫酸锌电解液的流量之比为0.5:1-2.0:1。

7. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,通过添加含有 H_2SO_4 的物料,或者浸出工艺段电解液,调节电解液中的游离 H_2SO_4 浓度。

8. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,通过加入浓 H_2SO_4 或直接通入 SO_3 气体,调节电解液中游离 H_2SO_4 浓度在0.5-100g/L。

9. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,向电解液中加入含高浓度游离酸的电解贫液调节电解液中游离 H_2SO_4 浓度,电解贫液的加入量为0.5%-60%。

10. 根据权利要求3所述的一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,其特征在于,调节电解液中游离 H_2SO_4 浓度的方法是选取电解液浸出工段的热强酸性浸出液、热酸浸出液、或弱酸浸出液中的一种或几种。

一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域。涉及一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,特别涉及一种从硫酸锌电解液中选择性去除氟氯杂质的方法,以此保证湿法冶锌工艺循环中的电解液氟氯杂质的含量始终低于或达到工艺要求。该方法还适用于从其它硫酸体系电解液(如Zn、Mn、Cu、Co等)中选择性去除一价阴离子杂质(如F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、NO₂⁻等)。

背景技术

[0002] 全世界约80%的金属锌均使用湿法冶锌技术生产得到,其主要工艺流程为ZnS矿原料焙烧→硫酸浸出→电积锌。电积锌之前的电解液接近中性,在电解沉锌过程中部分ZnSO₄会转化为H₂SO₄。电积锌后得到的酸性电解液,其主要组成是ZnSO₄和H₂SO₄,会被用来再次浸出焙烧矿来再生电解液,形成湿法冶锌工艺中的电解液循环过程。由于焙烧矿原料不可避免地存在一些杂质,因此在此过程中杂质就会在电解液中累积,危害整个冶锌过程。湿法冶锌的核心就在于纯化这些锌电解液,以维持工艺流程的顺利进行,同时降低电积锌的能耗并最终得到高纯度的阴极金属锌。电解液纯化过程中,绝大部分杂质如铁、钴、镍、镓、铈、砷、氯和氟均需要维持在低的浓度。但实际的操作过程中氯和氟杂质往往是较难去除的,因此其浓度往往会在电解液中进行累积。在此过程中Cl⁻离子的危害主要在于其腐蚀性,超标的Cl⁻离子除了会腐蚀管道和设备之外,往往还会腐蚀昂贵的Ag-Pb阳极板,造成电极损耗及电耗增加。更为糟糕的是,阳极板的腐蚀会引起电解液中Pb的含量增加,从而导致阴极金属锌产品中Pb含量超标,使产品不能达到应有的标准。F⁻的危害主要在于其会导致阴极金属锌牢牢粘附在Al阴极母板上无法剥离,从而使电积过程无法持续。

[0003] 人们已经开发了许多方法来去除锌电解液循环中的Cl⁻和F⁻离子杂质。(1)化学沉淀方法。通过向电解液中加入合适的化学药剂,Cl⁻可以以AgCl(CN1936036A),BOCl(《湿法冶金》2014年第33卷第6期480-482页),Sn(OH)Cl(CN102851503A)以及CuCl(CN101633982A,CN102796869A,CN102732725B)沉淀的形式去除;F⁻可以以CaF₂沉淀的形式加以去除。AgCl,BOCl和Sn(OH)Cl沉淀法除氯的效率均很高,但操作成本也很高,不适用于工业化生产。主要是由于这些沉淀需要繁复的多步化学处理才能被重新利用,在此过程中不可避免的会造成昂贵的Ag,B及Sn物质的损失。目前在湿法冶锌工业中CuCl沉淀法除氯被广泛采用,但该方法也存在一些不足。首先,该方法除氯效率有限,更适合处理一些Cl⁻杂质含量较高的电解液;第二,由于Cu在水溶液中容易生成稳定的Cu²⁺而失去除氯能力,造成Cu的利用率不高,因此过程中工艺参数控制十分严格,不易掌握;第三,由于大量Cu²⁺残留,除氯完成后必须向电解液中加入足量Zn粉将其置换出来,进一步增加了操作成本。(2)化学氧化法除氯。Cl⁻可被一些强氧化剂如O₃(US4379037;Hydrometallurgy 2016,160:147-151)或PbO₂(CN103668324B)氧化成气体形式的Cl₂,从而从电解液溶液中被分离出来。然而在此过程中,由于氧化剂的利用率往往较低,造成其消耗量太大,成本较高。另外,锌电解液中往往还存在浓度较高的Mn²⁺杂质,浓度较Cl⁻杂质高出10-20倍,因同样具有还原性,还会额外消耗

大量的氧化剂,造成操作成本的进一步增加。(3)离子交换及萃取法。离子交换法(CN101492772A)也可用来去除电解液中的 Cl^- 杂质,但由于 Cl^- 杂质浓度较低,且与高浓度的 SO_4^{2-} 离子(~ 1000 倍)共存,因此树脂的选择性较低,需要使用的树脂量较大,成本较高。另外,树脂的再生需要使用大量高浓度的硫酸,产生大量的含氯高酸性废水,处理十分困难。液相萃取法(CN103451449B,CN103060561A,CN101886170B)用于 Cl^- 去除也面临同样的问题,即操作成本高、存在废水废液排放问题。(4)热蒸发方法。热蒸发即结晶纯化工艺是另一种从锌电解液中去除氟氯杂质的可靠技术。与 ZnSO_4 和 H_2SO_4 相比较, HCl 及 HF 挥发性均要强得多,因此可以利用蒸馏的方法将其去除(US4698139)。然而,高温条件下电解液的腐蚀性明显增加,其设备材质防腐要求更高,成本也更为高昂。另外,蒸发操作能耗也太高,工业上一般较少采用。(5)膜分离方法。由于氯氟杂质离子与电解液中主要的阴离子 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 物理化学性质存在明显不同,可以利用膜分离方法进行分离和纯化。利用一价离子选择性电渗析技术,氟氯等一价离子杂质可从电解液中被分离去除(US4715939,CN87102881A)。同时,借助纳滤膜提供的一价离子选择性,再结合普通电渗析也可以实现同样的功能(CN103572051A)。然而,无论是一价离子选择性离子交换膜,还是纳滤膜材料,其一价离子选择性均与其处理的盐溶液浓度直接相关。随着盐浓度的增加,其一价离子选择性也大大减弱。湿法冶金工业中使用的锌电解液浓度很高(其中 SO_4^{2-} 离子浓度约为 320g/L),在如此之高的浓度下,这些膜的一价离子选择性均大大减弱,造成氟氯等杂质脱出效率较低,电渗析能耗很高,综合处理成本仍然居高不下。

[0004] 到目前为止,湿法冶金行业还没有找到一种低成本,稳定可靠,操作简单的氟氯去除方法。因此,尽管存在前文所述的诸多不足,工业界仍采用 CuCl 沉淀法为主要处理手段。然而,即使使用了该方法,由于操作条件要求严格难以保证,系统的可靠程度并不高,国内许多电锌厂家仍需要定时排放一部分电解液来解决氟氯累积的问题,使电锌生产得以持续。这样一来,不但白白浪费了大量的 Zn 资源,同时产生了含有高浓度硫酸和锌盐的酸性锌电解废液,处置十分困难。目前如何纯化处理这一部分排放的电解液,使其能重新回到锌电解液循环之中,是摆在电锌企业面前的一道行业难题,亟待解决。

发明内容

[0005] 本发明基于以下考虑完成的:

[0006] 酸性锌电解液的主要化学组成是 H_2SO_4 和 ZnSO_4 ,同时含有少量杂质如 Cl^- , F^- 等。目前的思路主要集中在利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱将废电解液中的 Zn 资源选择性沉淀出来并加以利用(CN101760632B,CN100450942C)。由于大量游离 H_2SO_4 的存在,在沉淀 Zn 资源时碱的用量及产生的 CaSO_4 渣量均会大大增加。为了缓解这一难题,专利CN100450942C提出了一种方法,使用扩散渗析技术来回收废电解液中的游离 H_2SO_4 ,从而减少中和过程中钙碱的用量,同时一定程度上减少反应产生的渣量,其处理流程如图1所示。首先从电积锌电解液循环中以旁路循环形式取出一部分酸性锌电解液通入扩散渗析器废酸室,同时另一股水作为接受液以逆流方式通入扩散渗析器回收室。在扩散渗析器中,游离酸(包括 H_2SO_4 , HCl 及 HF 杂质)在浓差驱动下从废酸室迁移至回收室,得到回收酸。扩散渗析技术的目的是回收尽可能多的游离酸或碱(*Journal of Membrane Science* 2011,366:1-16),在该过程中酸性锌电解液中超过80%的游离 H_2SO_4 得到回收。这样一来该酸性电解液中的游离酸浓度大大下降,在加碱沉

锌时消耗的碱量可以大大减小,同时与碱式硫酸锌一起沉淀下来的CaSO₄渣量也会减小。经过滤后,含锌滤渣回用,滤清液排放,清液中所含的氟氯杂质离开体系得到去除。紧接着,将含锌渣和前面得到的回收H₂SO₄在酸溶工序中进行反应重新得到含锌电解液,并回用至电解液主循环。在此过程中不溶于酸的废渣(主要是CaSO₄等)必须排放。同时,由于排放的废渣和滤液含有大量的SO₄²⁻,此时必须补加足量浓H₂SO₄以维持电解液体系硫酸根含量恒定。专利CN100450942C在一定程度上降低了酸性锌电解液处理的综合成本,减少了碱的消耗量和残渣的产量,经济效益明显。然而由于锌电解液中锌和硫酸根浓度均很高,因此消耗的碱量和产生的渣量仍然很大,导致其综合成本仍然较高,企业无法完全接受。另外,产生的大量滤液及废渣排放,对企业来讲仍然是无法解决的环境难题。

[0007] 一直以来,扩散渗析被认为仅仅是用来进行游离酸和盐(或者是游离碱和盐)的分离,回收游离酸(或碱)已成为扩散渗析技术应用的思维定式。同样的,在之前详细提到的专利CN100450942C中,回收的H₂SO₄被视为有用的“洁净”资源被重新回用(用于溶解含锌滤渣),其中含有的Cl⁻杂质会被重新带入锌电解液循环。Cl⁻杂质是从扩散渗析残液中去除的(含锌沉渣回用,滤清液排放)。

[0008] 本发明的目的在于提出一种从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法,该方法突破了利用扩散渗析来进行游离酸和盐(或者是游离碱和盐)的分离,回收游离酸(或碱)的思维定式;解决了专利CN100450942C等传统方法需要消耗大量碱,同时产生废渣排放,工艺流程长等缺点。本发明调节电解液中的游离H₂SO₄浓度,将含有游离H₂SO₄的电解液通入扩散渗析器废酸室,以水为接收液以反向流方式通入扩散渗析器回收室,控制扩散渗析操作过程中电解液的流量强度,在扩散渗析器内部电解液中部分游离H₂SO₄及阴离子杂质在浓差驱动下透过膜传输至接收液中,形成一价阴离子杂质富集的稀H₂SO₄和纯化的电解液;

[0009] 其中,扩散渗析器中使用具有阴离子交换膜;

[0010] 其中,硫酸体系电解液为Zn²⁺,Mn²⁺,Cu²⁺,Co²⁺硫酸体系电解液中的一种或几种;

[0011] 其中,一价阴离子杂质为F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、NO₂⁻中的一种或几种。

[0012] 本发明中,扩散渗析产生的一价阴离子杂质富集的稀H₂SO₄经脱盐装置处理后回收净水,净水重新用作接收液;其中,脱盐装置是反渗透、电渗析、热蒸馏或膜蒸馏装置中的一种。

[0013] 本发明中,硫酸体系电解液为硫酸锌电解液,一价阴离子杂质为F⁻和Cl⁻。其中,硫酸体系电解液中Cl⁻含量为200-10000mg/L,F⁻含量为50-1000mg/L。

[0014] 其中,扩散渗析操作过程中电解液的流量强度范围为1.6-20.0L h⁻¹m⁻²。

[0015] 其中,水和含有游离H₂SO₄的硫酸锌电解液的流量之比为0.5:1-2.0:1。

[0016] 本发明中,通过添加含有H₂SO₄的物料,或者浸出工艺段电解液,调节电解液中的游离H₂SO₄浓度。

[0017] 本发明中,通过加入浓H₂SO₄或直接通入SO₃气体,调节电解液中游离H₂SO₄浓度在0.5-100g/L。

[0018] 本发明中,向电解液中加入含高浓度游离酸的电解液调节电解液中游离H₂SO₄浓度,电解液的加入量为0.5%-60%。

[0019] 本发明中,调节电解液中游离H₂SO₄浓度的方法是选取电解液浸出工段的热强酸性

浸出液、热酸浸出液、或弱酸浸出液中的一种或几种。

[0020] 本发明原理如下：

[0021] 本发明提出如图2所示的电解液选择性除氟氯工艺流程，该方法可以选择性地去除酸性锌电解液中的氟氯杂质，使原本需要排放的锌电解液回到电解液循环之中。首先从锌电解液循环中以旁路循环形式取出一部分酸性锌电解液通入扩散渗析器废酸室，同时另一股水作为接收液以逆流方式通入扩散渗析器回收室。与专利CN100450942C截然不同之处在于，本发明中使用扩散渗析的目的在于选择性地去除酸性锌电解液中的氟氯杂质，而不在于分离和回收游离 H_2SO_4 。因此本发明视扩散渗析后得到的回收 H_2SO_4 为废弃物，即氟氯杂质出口；同时视扩散渗析残液为纯化后的锌电解液资源。相对于原始酸性锌电解液而言，其经过扩散渗析器后损失了部分游离 H_2SO_4 及 HCl 、 HF 。损失的游离 H_2SO_4 可通过添加等物质量浓 H_2SO_4 或 SO_3 气体的方式实现补偿，这样一来就可以实现电解液中氟氯杂质的去除。同时，本发明通过控制某些技术参数，可大大增强扩散渗析过程对硫酸电解液体系中一价阴离子（特别是氟氯杂质）的选择性。

[0022] 1. 减小酸性电解液与接收液（水）在扩散渗析器中的接触时间。

[0023] 扩散渗析过程中废酸液（此处为酸性锌电解液）与接收液流的接触时间可用废酸液的操作流量强度来衡量。其操作流量强度越大，意味着废酸液和接收液在扩散渗析器中接触的时间越短，二者存在严格的反比例关系。在利用扩散渗析回收酸性电解液中游离 H_2SO_4 的过程中，为了提高游离 H_2SO_4 的回收率，往往需要低的操作流量强度，这意味着废酸液与接收液的接触时间很长。特别地，在回收 H_2SO_4 过程中，为了使游离酸回收率高于80%，其废酸的操作流量强度一般需要低至 $0.8L\ h^{-1}m^{-2}$ 。在该操作模式下，绝大部分游离 H_2SO_4 与 F^- 、 Cl^- 杂质一起从废酸液中透过膜扩散传输至接收液中，该传输过程观察不到明显的阴离子选择性（即总的 SO_4^{2-} 与 F^- 、 Cl^- 杂质跨膜传输的几率几乎相同）。例如在专利CN100450942C中，回收得到的游离 H_2SO_4 （再生酸，从废酸液中去除的部分）含有原液中80%以上的 H_2SO_4 ，50%左右的 F^- 和60%左右的 Cl^- 杂质。

[0024] 在本发明中，游离 H_2SO_4 的回收率不是考量过程效率的指标。通过减小酸性电解液与水的接触时间，即通过提高扩散渗析过程的操作流量强度，可以显著提高该过程中总的 SO_4^{2-} 与 F^- 、 Cl^- 的分离效率。通过将酸性电解液的流量强度控制在 $1.6-20.0L\ h^{-1}m^{-2}$ 范围内，酸性电解液中的一价阴离子杂质（如 F^- 、 Cl^- 等）的去除效率可显著高于总 SO_4^{2-} 的去除效率，其中 Cl^- 的去除率均为 SO_4^{2-} 的2.5-2.8倍， F^- 的去除率均为 SO_4^{2-} 的1.4-1.6倍。同时，其选择性随着流量强度的减小而逐渐减小，这与专利CN100450942C中提供的数据吻合，在极低的操作流量强度下（例如 $0.4-0.8L\ h^{-1}m^{-2}$ ），虽然游离 H_2SO_4 的去除率（或称为回收率）可以显著提高，但其一价离子选择性远低于本发明中的数据。

[0025] 2. 降低欲纯化电解液体系的游离酸度以抑制 H_2SO_4 的损失。

[0026] 由于本发明中使用扩散渗析单元操作的思路从回收游离酸的限制中被解放出来，其主要目的在于选择性去除 Cl^- 、 F^- 离子杂质。因此图2中提出的工艺还可以进一步改进，提高分离过程中去除 Cl^- 、 F^- 离子杂质的选择性，减少硫酸根物质的损失。由于电积锌工序后产生的酸性锌电解液中游离 H_2SO_4 浓度很高（其典型值为160g/L），而其中含有的氟氯杂质浓度很低（ F^- 浓度为50-300mg/L， Cl^- 浓度为100-1000mg/L），基体 SO_4^{2-} 离子浓度可达杂质离子浓度的~1000倍。虽然相对于 SO_4^{2-} ，扩散渗析对 F^- 和 Cl^- 存在明显的选择透过性，但 SO_4^{2-} 物质的

损失仍然是主要和大量的。从选择性去除氟氯的角度来看,游离 H_2SO_4 的跨膜传输是完全没有意义的(与酸回收完全相反),应该被抑制。减小电解液中的游离 H_2SO_4 浓度是抑制 H_2SO_4 跨膜传输的有力手段之一。游离酸含量减小后, H_2SO_4 的跨膜传输大大下降,但 F^- 和 Cl^- 的传输却影响不大。因此,通过减小电解液中的游离酸浓度调控不同离子的跨膜传输,最终可达到增加氟氯去除选择性的目的。

[0027] 因此本发明提出了如图3所示的除氯流程。不同于从酸性锌电解液中进行氟氯杂质的去除,这里选择从中性锌电解液开始着手。在进入扩散渗析器之前必须向中性电解液添加少量的浓硫酸以提供扩散渗析的驱动力(左右两侧游离酸的浓度差),添加 H_2SO_4 的浓度为0.5-100g/L。同样的,酸的补加也可以以酸性锌电解液的形式加入,如图4所示,其中酸性锌电解液加入量为0.5-60%。与图2中的流程相比较,图3和4中氟氯杂质的去除率基本保持不变,但硫酸根的损失率大大降低(可低至原来的5%),有效提高了该过程的分离效率。

[0028] 在湿法冶锌工业中,从酸性电解液制备得到中性电解液往往也是要分多步才能完成的。在实际工业生产中往往分为热强酸浸出(游离 H_2SO_4 浓度大于120g/L,温度高于90℃),热酸浸出(游离 H_2SO_4 浓度为30-80g/L,温度高于90℃),弱酸性浸出(游离 H_2SO_4 浓度为10g/L,温度约为60℃)和中性浸出(pH 4.4-5.5,60℃)几个步骤。因此,锌电解液中游离硫酸的浓度是随着与锌焙砂的反应程度增加而逐渐降低的,本发明可以选择具有合适酸度的锌电解液,或将上述浸出液进行混合,这样一来无需通过外部加酸即可控制合适游离酸度进行氟氯杂质的选择性去除。

[0029] 除了湿法冶锌以外,Mn、Cu、Co的冶炼过程也使用硫酸电解液体系,同时也存在去除一价离子杂质如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等的需求。本发明提出的去除方法灵感虽然来源于冶锌过程,但对上述体系仍然是完全适用的。如图5所示,被一价离子 X^- 杂质(如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等)污染的硫酸体系电解液(包括 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等体系),如有需要可以添加少量酸性物质(可以是纯净 H_2SO_4 ,电解后产生的酸性电解液或其它含有游离酸的物质等)调节其游离酸度,然后通入扩散渗析器废酸室。同时水以逆流方式进入回收室,在此过程中 X^- 杂质和 SO_4^{2-} 随 H^+ 一起进入回收室,离开电解液体系,实现 X^- 杂质的去除。

[0030] 另外,由于在此过程中本发明可以限制 SO_4^{2-} 的传输,因此图5中得到的 X^- 污染的稀 H_2SO_4 浓度较低,通过常规脱盐过程(如电渗析,反渗透,热蒸馏,膜蒸馏等)可以对其进行有效处理,得到洁净淡水以重用至扩散渗析工段,如图6所示。将脱盐装置集成至电解液纯化过程的益处在于减少扩散渗析过程中的水耗,同时大大减小废液排放的体积。这样一来,无论是后续的回用还是无害化处置过程,其成本均可大大下降。

[0031] 本发明的有益结果在于:

[0032] (1) 发展了扩散渗析新的使用方式,即从回收游离酸到选择性去除离子杂质。在之前的技术方案中(如CN100450942C),扩散渗析用于回收酸性锌电解液中的游离酸,处理后的酸性锌电解液仍作为废液进行加碱沉锌处理,处理周期较长,成本较高。而本发明中处理后的酸性锌电解液即为纯化后产品,补充硫酸即可回到电解液主循环,处理流程更为简洁和优化。

[0033] (2) 在锌电解液体系中,相对于主要阴离子 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 而言, Cl^- 和 F^- 离子透过膜从废酸室迁移至回收室的倾向明显更高,存在明显的选择性。也就是说 Cl^- 和 F^- 杂质在此过程中更倾向于在回收室中富集,从回收酸中去除 Cl^- 和 F^- 杂质的效率较以前的过程(如

CN100450942C) 要高得多。在之前的专利中几乎没有观察到这种选择性,其原因主要在于 H_2SO_4 回收率过高。在扩散渗析过程中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 是竞争透过AEM的,但 Cl^- 由于水合半径小,带电荷也相对较少,透过膜要相对容易,倾向于优先透过。但随着渗析时间延长,左右两侧 Cl^- 的浓度差迅速减小, Cl^- 的传输迅速减慢;但此时 SO_4^{2-} 的浓差依然较大,传输速率变化不大,因此 SO_4^{2-} 的透过也迅速跟上,减弱了其 Cl^- 选择透过性。因此,要实现高的游离 H_2SO_4 回收率,必然会损失 Cl^- 等的选择性。传统扩散渗析回收游离酸的思维禁锢限制了其 Cl^- 和 F^- 离子的选择透过性。

[0034] (3) 由于此过程中扩散渗析的主要用途是选择性去除氟氯杂质,对游离酸的回收率不做追求(回收率大大低于常规80-90%水平),因此其操作流量强度也远远高于传统的扩散渗析操作(~ 5 倍,常规扩散渗析操作的流量强度约为 $0.5-1.0\text{L h}^{-1}\text{m}^{-2}$)。这样一来纯化过程中需要的离子膜面积大大减小,设备等固定资产投资极大降低。同时,扩散渗析操作是自发过程,无需电能等外部能量输入,系统运行成本也实现了最小化。

[0035] (4) 本发明仅仅依赖离子的自发扩散进行分离,不涉及化学反应过程,系统可连续运行,稳定可靠。

[0036] (5) 本发明涉及的纯化过程中,纯化系统输入仅仅为水,不输入任何额外杂质,出口为氟氯杂质富集的稀 H_2SO_4 溶液,相当于以损失少量 H_2SO_4 为代价选择性去除了氟氯杂质。由于 H_2SO_4 为镀锌行业副产品,在此处成本基本上可以忽略。另外,由于锌电解液循环中对氟氯等杂质要求非常严格(其最高允许浓度约为 10^2 ppm量级),系统出口处得到的稀 H_2SO_4 仍是比较纯净的,完全可以替代纯水用于 SO_2 动力波水洗(在此过程中水会变为含污染物较多的稀硫酸,行业内也称为污酸,其最终排放液 H_2SO_4 及氟氯杂质浓度均高于此处的稀 H_2SO_4 排放)在厂区内实现消化使用,不影响现有工艺流程,不会产生额外的废水排放,无环保压力。

[0037] (6) 本发明一次性解决了锌电解液中去除氟氯杂质和废液处置的两个现存难题,为实现湿法冶金行业的资源循环利用提出了新的方法。

附图说明

[0038] 图1为利用扩散渗析技术去除锌电解液中氟氯杂质的传统技术路线图。

[0039] 图2为本发明提出的从酸性锌电解液中选择性去除氟氯杂质的工艺流程图,其中,101为阴离子交换膜(AEM),102为扩散渗析器。

[0040] 图3为通过补加 H_2SO_4 ,从中性锌电解液中选择性去除氟氯杂质的工艺流程图。

[0041] 图4为通过补加酸性电解液,从中性锌电解液中选择性去除氟氯杂质的工艺流程图。

[0042] 图5为从硫酸体系电解液体系(包括Zn、Mn、Cu、Co等)中选择性去除一价阴离子杂质 X^- (包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等)的简要工艺流程图。

[0043] 图6为集成了脱盐装置的选择性去除一价阴离子杂质 X^- 的简要工艺流程图。

具体实施方式

[0044] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0045] 在一张阴离子交换膜两侧分别充满需要纯化的酸性电解液,以及作为游离酸接收

液的纯水。由于膜左侧电解液中溶质浓度大于右侧接收液,因此左侧中的溶质有向右扩散的趋势。又因为中间膜的阴离子选择性, SO_4^{2-} , HSO_4^- 及 Cl^- , F^- 等阴离子可以自由透过,但如 Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ 及 K^+ 等阳离子无法透过。溶液中存在的 H^+ 比较特殊,其水合半径很小,并可以在水相体系中通过氢键翻转快速传递,因而在阴离子交换膜中比较容易渗漏透过。于是在阴离子从左向右扩散的过程中,为了维持左右两侧溶液的电中性, H^+ 会随之透过,在右侧得到比较纯净的游离酸。这正是扩散渗析用来回收游离酸的过程。同时,由于 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 的水和半径要高于 Cl^- , F^- 等卤素阴离子,因此前者在跨膜时受到的传输阻力稍大一些,由此造成阴离子膜在此过程中的 Cl^- , F^- 离子选择性,最终 Cl^- , F^- 等阴离子透过阴离子交换膜的倾向要明显高于电解液中的基体阴离子 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 。换言之在此过程中 Cl^- , F^- 等阴离子杂质会倾向于在回收的游离酸中富集,而在酸性电解液中被选择性去除。这样一来,从回收酸一侧去除氟氯杂质就更加高效。本发明中测试扩散渗析器有效膜面积为 1.0m^2 ,流道长度约为 1.5m ,完全模拟工业全规模扩散渗析器。

[0046] 实施例1:以年生产规模为24万吨金属锌的典型电锌工艺流程为例,其锌电解液主循环需要的的循环量约为8000吨/天;为了维持氯杂质稳定,需要排放的酸性电解液为200吨/天。也就是说为了实现氯平衡,生产企业每天需要去除的氯杂质的总量约为200吨酸性电解液中所含有的全部氯杂质。如果 Cl^- 去除率低于100%,可以通过增加旁路纯化处理量的方式来达到同样的 Cl^- 去除效果。现行工艺中典型的酸性电解液组成为 Zn^{2+} 58g/L, SO_4^{2-} 365g/L, H^+ 以 H_2SO_4 计160g/L, Cl^- 540mg/L, F^- 120mg/L。扩散渗析测试使用山东天维膜技术有限公司的TWDDA阴离子交换膜。取50L该酸性电解液,将废酸与纯水(或自来水)以反向流方式通入扩散渗析器,控制电解液与水的流量比为1:1,操作流量强度为 $5.0\text{L h}^{-1}\text{m}^{-2}$,系统达到稳态运行之后发现酸性锌电解中 Cl^- 去除率达到了51.5%, F^- 去除率达到30.0%, SO_4^{2-} 损失率为20.1%,而 Zn^{2+} 的损失仅为0.74%。在此过程中扩散渗析去除 Cl^- 的选择性为 SO_4^{2-} 的2.56倍,去除 F^- 的选择性为 SO_4^{2-} 的1.49倍。

[0047] 实施例2-10:改变扩散渗析的操作流量强度,其它参数与实施例1一致。当系统达到持续稳定运行之后,其分离性能如下表所示:

	流量强度 (Lh ⁻¹ m ⁻²)	Cl ⁻ 去除率	F去除率	SO ₄ ²⁻ 损失率	Zn ²⁺ 损失率
[0048] 实施例 2	1.6	69.4%	42.1%	29.2%	1.74%
实施例 3	2.4	64.4%	37.3%	25.7%	1.22%
实施例 4	4.0	55.1%	32.2%	21.5%	0.81%
实施例 5	5.6	48.1%	27.4%	18.7%	0.67%
实施例 6	7.2	43.0%	24.5%	16.4%	0.58%
实施例 7	8.8	38.7%	21.8%	14.7%	0.55%
实施例 8	10.4	35.4%	19.9%	13.2%	0.52%
实施例 9	12.0	32.5%	18.8%	12.2%	0.47%
实施例 10	20.0	28.1%	14.2%	9.8%	0.32%

[0049] 在1.6-20.0L h⁻¹m⁻²操作流量强度范围内,扩散渗析均可以有效去除酸性锌电解液中的氟氯杂质,同时保证极低的锌损失率。在此过程中去除Cl⁻的选择性均为SO₄²⁻的2.5-2.8倍,去除F⁻的选择性均为SO₄²⁻的1.4-1.6倍。

[0050] 实施例11-12:改变扩散渗析操作过程中水与电解液的流量比,但维持酸性电解液的流量强度为5.0L h⁻¹m⁻²,与实施例1一致。其它条件也与实施例1一致。当系统达到持续稳定运行之后,其分离性能如下表所示:

	水与电 解液进液流 量比	Cl ⁻ 去除率	F去除率	SO ₄ ²⁻ 损失率	Zn ²⁺ 损失率
[0051] 实施例 11	0.6 : 1	42.1%	23.8%	16.7%	0.68%
实施例 12	1.6 : 1	55.0%	32.2%	22.0%	0.79%

[0052] 当进入扩散渗析的水与电解液流量比在0.6-1.6范围内变化时,扩散渗析均可以有效去除酸性锌电解液中的氟氯杂质,同时保证低的锌损失率。

[0053] 实施例13-14:改变酸性电解液中的初始氟氯含量,其他测试条件与实施例1一致。当系统达到持续稳定运行之后,其分离性能如下表所示:

[0054]

	初始 Cl ⁻ 浓度 (mg/L)	初始F ⁻ 浓度 (mg/L)	Cl ⁻ 去 除率	F去 除率	SO ₄ ²⁻ 损 失率	Zn ²⁺ 损 失率
实施例 13	10000	1000	51.8%	31.2%	20.2%	0.75%
实施例 14	200	50	50.9%	30.0%	20.3%	0.74%

[0055] 由此可见,当 Cl^- 浓度在200-10000mg/L, F^- 浓度在50-1000mg/L范围内时,系统的氟氯去除效率及选择性基本维持不变。

[0056] 实施例15-20:改变扩散渗析所使用的阴离子膜型号,其它测试条件与实施例1相同。当系统达到持续稳定运行之后,其分离性能如下表所示:

[0057]

	使用膜型号	Cl^- 去除率	F^- 去除率	SO_4^{2-} 损失率	Zn^{2+} 损失率
实施例15	天维 DF-120	52.0%	32.0%	27.2%	1.60%
实施例16	Selemion DSV	55.0%	33.1%	20.5%	0.70%
实施例17	Selemion AMV	40.1%	23.0%	15.8%	0.42%
实施例18	Selemion ASV	38.2%	21.8%	9.5%	0.35%
实施例19	Neosepta AFX	57.0%	33.1%	21.5%	0.68%
实施例20	Fumasep FAD	60.5%	34.5%	26.4%	1.85%

[0058] 商业可获得的阴离子交换膜普遍可用于选择性去除酸性锌电解液中的氟氯杂质,但其分离性能也略有差异。从上述结果来看具有一价阴离子选择性的Selemion ASV膜对氟氯杂质的选择性去除效率较高。

[0059] 实施例21:以实施例1中电锌厂中性电解液为例,其中性锌电解液组成为 Zn^{2+} 158g/L, SO_4^{2-} 365g/L, Cl^- 540mg/L, F^- 120mg/L,pH为5.5(游离 H^+ 浓度为0)。扩散渗析测试使用山东天维膜技术有限公司的TWDDA阴离子交换膜,模拟图3中的纯化过程。取50L该酸性电解液,向其中加入98%的浓硫酸,浓度为5.0g/L。将调节酸度后的电解液与纯水(或自来水)以反向流方式通入扩散渗析器,控制电解液与水的流量比为1:1,操作流量强度为 $5.0\text{L h}^{-1}\text{m}^{-2}$,系统达到稳态运行之后发现酸性锌电解中 Cl^- 去除率达到了49.0%, F^- 去除率达到30.4%, SO_4^{2-} 损失率为0.80%,而 Zn^{2+} 的损失为0.84%。在此过程中扩散渗析去除 Cl^- 的选择性为 SO_4^{2-} 的61倍,去除 F^- 的选择性为 SO_4^{2-} 的38倍。

[0060] 实施例22-25:改变加入中性电解液中 H_2SO_4 的浓度,其它测试条件均与实施例21相同,系统达到稳定运行之后,其分离性能如下图所示:

[0061]

	加入 H_2SO_4 浓度	Cl^- 去除率	F^- 去除率	SO_4^{2-} 损失率	Zn^{2+} 损失率
实施例22	0.5 g/L	31.0%	22.2%	0.25%	0.40%
实施例23	2.0 g/L	46.0%	30.1%	0.67%	0.51%
实施例24	20 g/L	50.1%	33.0%	5.85%	0.82%
实施例25	100 g/L	52.2%	31.8%	18.5%	0.76%

[0062] 由此可见,当添加的 H_2SO_4 浓度在0.5-100g/L范围内变化时,电解液中的氟氯杂质均能被有效去除,选择性很高(可达120倍)。

[0063] 实施例26-29:通过加入酸性电解液的方法调节中性电解液中 H_2SO_4 的浓度,所用酸性锌电解液与实施例1相同,其它测试条件均与实施例21相同,系统达到稳定运行之后,其分离性能如下图所示:

[0064]

	加入酸性电解液比例	Cl ⁻ 去除率	F ⁻ 去除率	SO ₄ ²⁻ 损失率	Zn ²⁺ 损失率
实施例26	0.5%	28.0%	20.9%	0.35%	0.46%
实施例27	2.0%	47.0%	29.1%	0.57%	0.59%
实施例28	10%	49.1%	30.5%	4.85%	0.82%
实施例29	60%	51.2%	31.8%	17.5%	0.86%

[0065] 由此可见,利用酸性电解液调节游离酸度时,电解液中的氟氯杂质均能被有效去除,选择性很高。

[0066] 实施例30-33:参照实施例21,将电解液中的Zn²⁺换成其他金属离子,配制模拟电解液并向其中加入5.0g/L的游离 H_2SO_4 ,重复实施例21,待扩散渗析达到持续稳定运行之后,其分离性能如下表所示:

[0067]

	替换离子	Cl ⁻ 去除率	F ⁻ 去除率	SO ₄ ²⁻ 损失率	金属离子损失率
实施例30	Mn ²⁺	50.1%	28.9%	1.05%	0.46%
实施例31	Cu ²⁺	51.2%	29.1%	0.77%	0.59%
实施例32	Co ²⁺	49.7%	30.7%	0.85%	0.62%
实施例33	Na ⁺	48.2%	28.8%	0.95%	2.86%

[0068] 由此可见,电解液体系中的金属阳离子对氟氯阴离子的选择性去除基本没有影响,Mn、Cu、Co、Na及其它硫酸体系金属电解液中的氟氯杂质均能被有效去除,选择性很高。

[0069] 实施例34-37:参照实施例21,将电解液中的F⁻、Cl⁻杂质换成其它一价阴离子,浓度均为1000mg/L,配制模拟锌电解液并向其中加入5.0g/L的游离 H_2SO_4 ,重复实施例21,待扩散渗析达到持续稳定运行之后,其分离性能如下表所示:

	替换阴离子 X ⁻	X ⁻ 去除 率	SO ₄ ²⁻ 损失 率	Zn ²⁺ 损 失率
[0070] 实施例 34	Br ⁻	55.1%	0.75%	0.55%
实施例 35	I ⁻	50.9%	0.80%	0.70%
实施例 36	NO ₃ ⁻	57.1%	0.97%	0.69%
实施例 37	NO ₂ ⁻	45.7%	0.89%	0.60%

[0071] 由此可见,本发明中提出的方法可有效去除硫酸体系电解体系中的一价阴离子杂质,包括F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、NO₂⁻等。

[0072] 实施例38-41:参照实施例21,其扩散渗析达到稳态操作之后,Cl⁻去除率达到了49.0%,F⁻去除率达到30.4%,SO₄²⁻损失率为0.80%。此时得到的F⁻,Cl⁻富集的稀H₂SO₄杂质组成为:Cl⁻271mg/L,F⁻40mg/L,SO₄²⁻2.90g/L,Zn²⁺1.28g/L,H⁺0.020mol/L。采用如图6中所示的脱盐系统来处理回用扩散渗析排出的稀H₂SO₄废液,以回收重用水资源,减小废液体积。我们测试了如下几种常规脱盐方法对该稀H₂SO₄进行净化处理,其最终测试性能如下表所示:

[0073]

	脱盐装置类 型	水回收 率	脱盐率	浓缩倍 数	剩余浓 水比例
实施例 38	反渗透	80%	95%	4.9	20%
实施例 39	电渗析	90%	80%	8.2	10%
实施例 40	热蒸馏	98%	99%	49	2%
实施例 41	膜蒸馏	95%	99%	20	5%

[0074] 常规的脱盐方法对扩散渗析过程排出的低浓度稀H₂SO₄均可实现较高的截留率和高浓缩倍数,可有效从其中回收淡水,大大减少最终排出废液的体积。特别地,这些最终的浓缩残液仍然可以作为电锌厂SO₂动力波水洗之用,实现选择性除氟氯纯化过程中的零污染物排放。

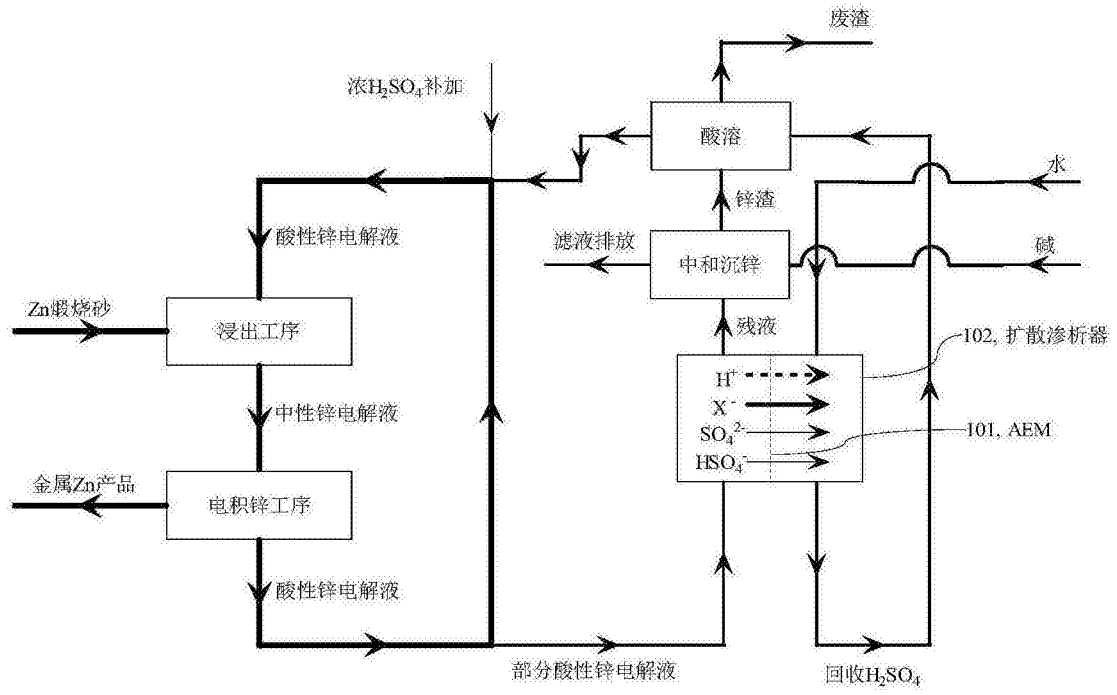


图1

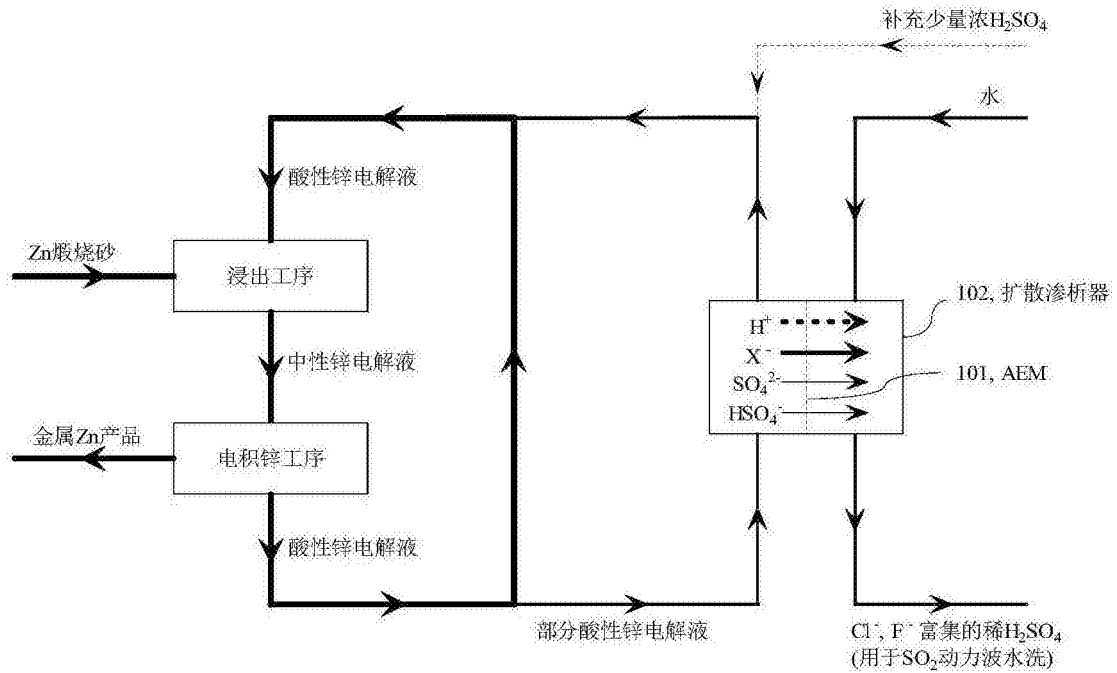


图2

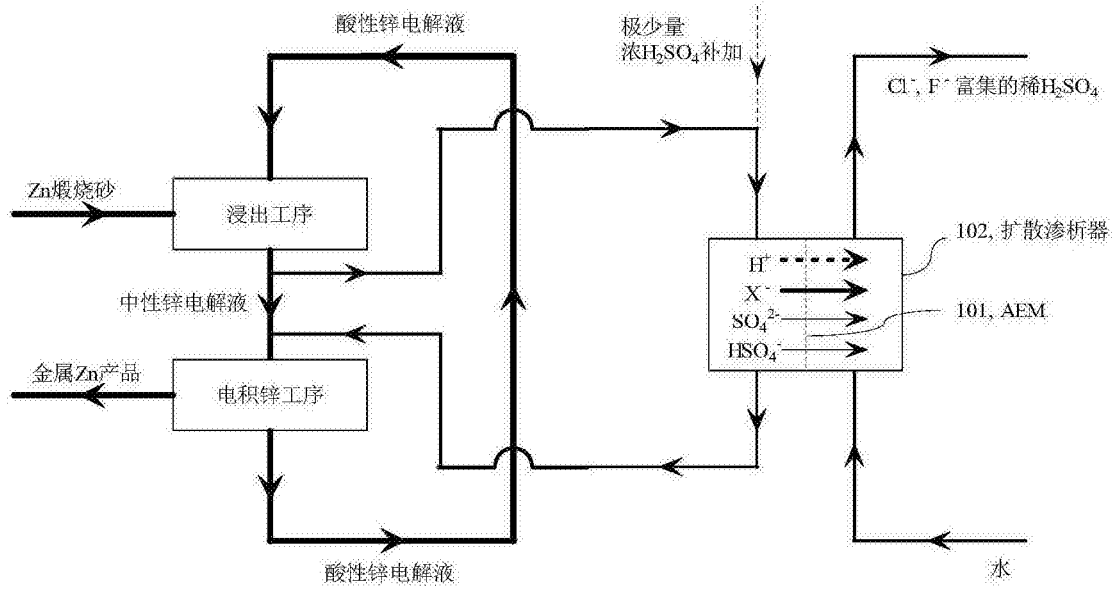


图3

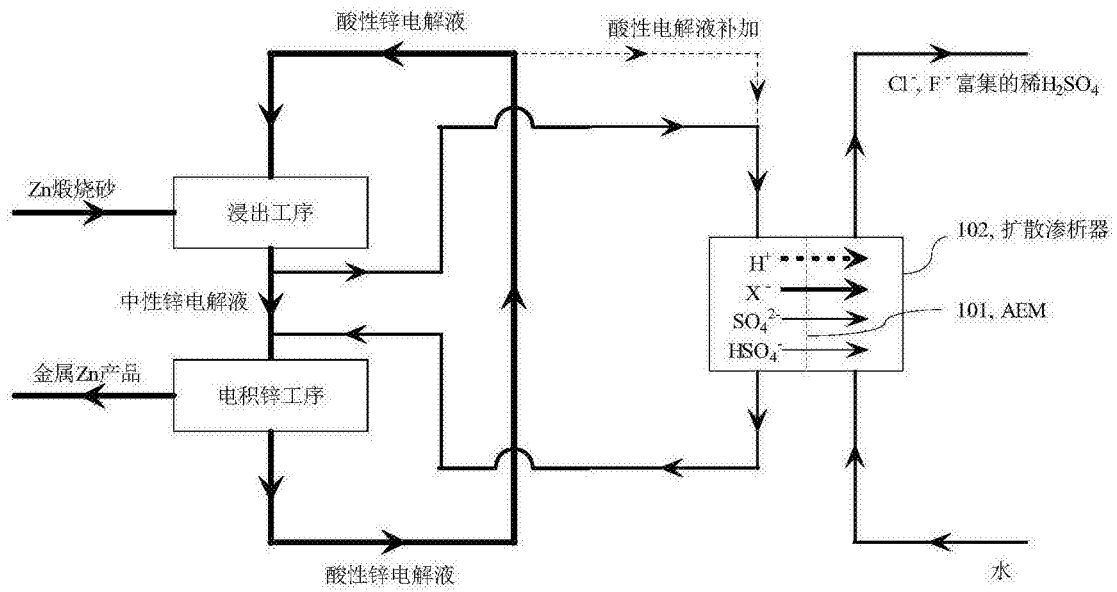


图4

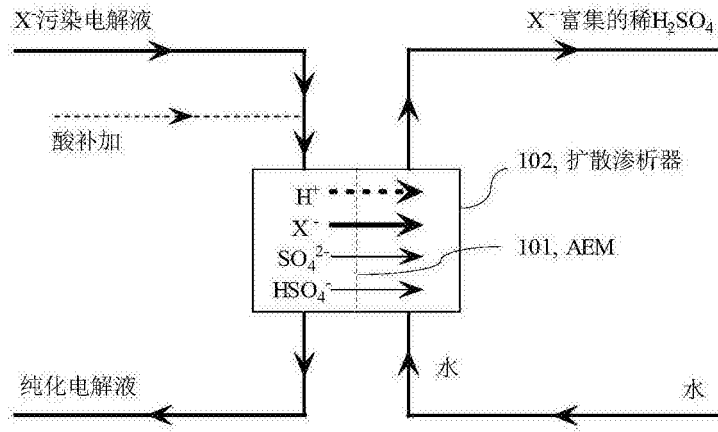


图5

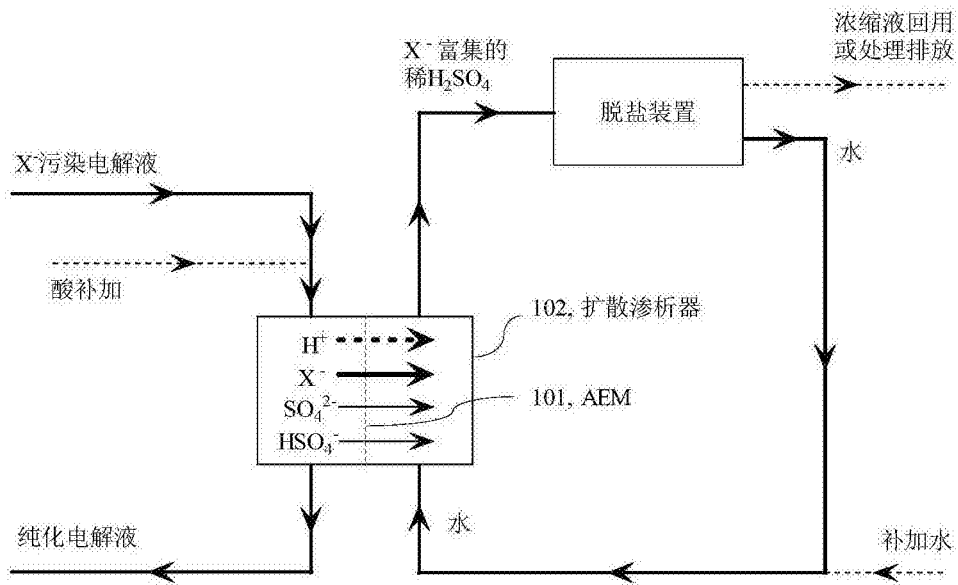


图6