

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日  
2018年9月13日 (13.09.2018)

W I P O | P C T

(10) 国际公布号

W O 2018/161682 A 1

- (51) 国际专利分类号 :  
C25C 1/16 (2006.01) C22B 3/42 (2006.01)  
C25C 7/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN20 17/1 17527
- (22) 国际申请日 : 2017年12月20日 (20.12.2017)
- (25) 申请语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :  
2017101270730 2017年3月6日 (06.03.2017) CN
- (71) 申请人 温州大学 (WENZHOU UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国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 ,Zhejiang 325000 (CN), 北京京润环  
保科技股份有限公司 BEIJING JINGRUN

ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY  
CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市海淀区上地三街  
9号嘉华大厦D座812号 ,Beijing 100085 (CN)。

- (72) 发明人 : 张伟明 (ZHANG, Weiming); 中国浙江省  
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 ,Zhejiang 325000 (CN), 陈庆  
(CHEN, Qing); 中国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 ,Zhejiang  
325000 (CN)。 陈宝生 (CHEN, Baosheng); 中国  
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 ,Zhejiang 325000 (CN)。  
肖东 (XIAO, Dong); 中国浙江省温州市瓯海  
区东方南路38号温州市国家大学科技园  
孵化器 ,Zhejiang 325000 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVELY REMOVING MONOVALENT ANION IMPURITIES FROM SULFURIC ACID SYSTEM ELECTROLYTE SOLUTION

(54) 发明名称 : 从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法

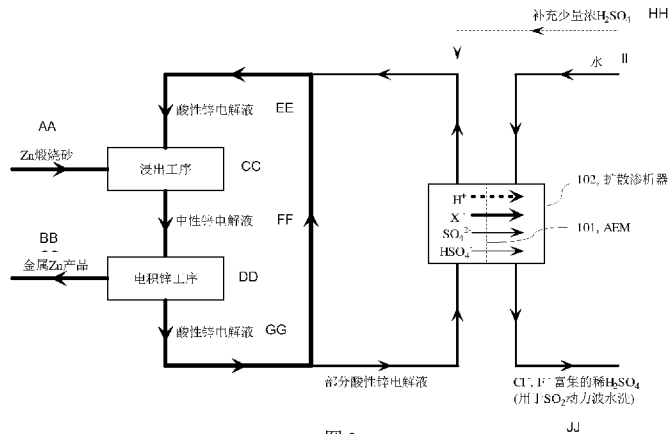


图 2

- 102 DIFFUSION DIALYZER
- AA ZINC CALCINED SAND
- BB METAL ZINC PRODUCT
- CC LEACHING PROCESS
- DD ZINC ELECTROWINNING PROCESS
- EE ACIDIC ZINC ELECTROLYTE SOLUTION
- FF NEUTRAL ZINC ELECTROLYTE SOLUTION
- GG PARTLY ACIDIC ZINC ELECTROLYTE SOLUTION
- HH ADD SMALL AMOUNTS OF CONCENTRATED H2SO4
- II WATER
- JJ F-, CL--ENRICHED DILUTE H2SO4 (FOR SO2 DYNAMIC WAVE WATER WASHING)

(57) Abstract: A method for selectively removing monovalent anion impurities from a sulfuric acid system electrolyte solution is provided. The method comprises: adjusting the concentration of ionized H2SO4 in the electrolyte solution, introducing the electrolyte solution containing the ionized H2SO4 into a waste acid chamber of a diffusion dialyzer, introducing water as a receiving liquid to flow into a recovery chamber of the diffusion dialyzer in a reverse flow manner, controlling the flow intensity of the electrolyte solution during the diffusion dialysis

2018/161682 1

(74) 代理人 :北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC) ; 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼301室 ,Beijing 100084 (CN) 。

(81) 指定国 (除另有指明 , 要求每一种可提供的国家保护) :AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW 。

(84) 指定国 (除另有指明 , 要求每一种可提供的地区保护) :ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG) 。

本国际公布 :

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3)) 。

operation process, transporting, by means of concentration difference driving, part of the ionized H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the electrolyte solution of the diffusion dialyzer and the anion impurities through a membrane to the receiving liquid, forming a monovalent anion impurity-enriched dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and purified electrolyte solution, wherein an anion exchange membrane is arranged in the diffusion dialyzer; wherein the sulfuric acid system electrolyte solution is selected from at least one of a Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> sulfuric acid system electrolyte solution, and wherein the monovalent anion impurities are at least one of F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

(57) 摘要 : 提供了从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法。该方法包括 : 调节电解液中的游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 , 将含有游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和纯化的电解液 , 其中 , 扩散渗析器内设置有阴离子交换膜 ; 其中 , 所述硫酸体系电解液为选自 Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 硫酸体系电解液中的至少一种 ; 其中 , 所述一价阴离子杂质为 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中的至少一种。

## 从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法

### 优先权信息

本申请请求 2017 年 3 月 6 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为  
5 2017 10 127073.0 的专利申请的优先权和权益，并且通过参照将其全文并入此处。

### 技术领域

本发明涉及湿法冶金领域，具体而言，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  
10 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<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>等）。

### 背景技术

15 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  
ZnSO<sub>4</sub> 会转化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。电积锌后得到的酸性电解液，其主要组成是 ZnSO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，  
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  
20 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、铋、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<sup>-</sup> 离子的危害主要在于其腐蚀性，超标的 Cl<sup>-</sup> 离子除了会腐蚀管道和设备之外，往往还  
25 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 A1 阴极母板  
上无法剥离，从而使电积过程无法持续。

人们已经开发了许多方法来去除锌电解液循环中的 Cl<sup>-</sup> 和 F 离子杂质。(1) 化学沉  
30 淀方法。通过向电解液中加入合适的化学药剂，Cl<sup>-</sup> 可以以 AgCl (CN 1936036A)，BOCl  
(《湿法冶金》2014 年第 33 卷第 6 期 480-482 页)，Sn(OH)Cl (CN 10285 1503A) 以  
及 CuCl (CN 10 1633982A, CN 102796869A, CN 102732725B) 沉淀的形式去除；F 可以以  
CaF<sub>2</sub> 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  
35 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

法除氟效率有限，更适合处理一些  $\text{Cl}_-$  杂质含量较高的电解液；第二，由于  $\text{Cu}$  在水溶液中容易生成稳定的  $\text{Cu}^{2+}$  而失去除氟能力，造成  $\text{Cu}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  残留，除氟完成后必须向电解液中加入足量  $\text{Zn}$  粉将其置换出来，进一步增加了操作成本。

(2) 化学氧化法除氟。 $\text{Cl}_-$  可被一些强氧化剂如  $\text{O}_3$  (US4379037; Hydrometallurgy 2016, 160: 147-151) 或  $\text{PbO}_2$  (CN 103668324B) 氧化成气体形式的  $\text{Cl}_2$ ，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  $\text{Mn}^{2+}$  杂质，浓度较  $\text{Cl}_-$  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 (CN 101492772A) 也可用来去除电解液中的  $\text{Cl}_-$  杂质，但由于  $\text{Cl}_-$  杂质浓度较低，且与高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  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，产生大量的含氟高酸性废水，处理十分困难。液相萃取法 (CN 103451449B, CN 103060561A, CN 101886170B) 用于  $\text{Cl}_-$  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。热蒸发及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  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  相比较， $\text{HCl}$  及  $\text{HF}$  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。由于氟氯杂质离子与电解液中主要的阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  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 (CN 103572051A)。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  $\text{SO}_4^{2-}$  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，造成氟氯等杂质脱除效率较低，电渗析能耗很高，综合处理成本仍然居高不下。

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  $\text{CuCl}$  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  $\text{Zn}$  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。

35

发明内容

本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。

本发明是基于以下考虑完成的：

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  $Ca(OH)_2$  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 CN 100450942C 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  $CaSO_4$  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  $H_2SO_4$  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  $CaSO_4$  等) 必须排放。同时，由于排放的废渣和滤液含有大量的  $SO_4^{2-}$ ，此时必须补加足量浓  $H_2SO_4$  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。

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 CN 100450942C 中，回收的  $H_2SO_4$  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)。

因此，根据本发明的一个方面，本发明提出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。根据本发明的实施例，该方法包括：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，扩散渗析器内设置有阴离子交换膜；

其中，硫酸体系电解液为选自  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Co^{2+}$  硫酸体系电解液中的至少一种；

其中，一价阴离子杂质为选自  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$  中的至少一种。

根据本发明实施例的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法，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，工艺流程长等问题。

在此，需要说明的是，本文中“ $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和  $Co^{2+}$ 硫酸体系电解液”是指  $ZnSO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $CuSO_4$  和  $CoSO_4$  电解液，硫酸体系电解液可以选自  $ZnSO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $CuSO_4$  和  $CoSO_4$  电解液中的至少一种。

参考图 6，根据本发明的实施例，利用脱盐装置对扩散渗析产生的所述一价阴离子杂质富集的稀  $H_2SO_4$  进行再生净化处理，以便得到净水，所述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。由此，通过净化处理，使废弃的一价阴离子杂质富集的稀  $H_2SO_4$  去除杂质离子，形成净水，该净水，重新用作接收液，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，工业成本可大大下降

根据本发明的实施例，硫酸体系电解液可以为硫酸锌电解液，一价阴离子杂质可以为氟氯杂质。由此，一价阴离子杂质的去除效果好。根据本发明的具体实施例，电解液中  $Cl^-$  含量可以为 200-10000 mg/L， $F^-$  含量可以为 50-1000 mg/L。由此，氟和氯杂质的浓度高，易于通过渗透作用选择性去除，并且，当电解液中  $Cl^-$  含量为 200-10000 mg/L， $F^-$  含量为 50-1000 mg/L 时，氟氯杂质的去除率保持稳定。

根据本发明的实施例，扩散渗析操作过程中电解液的流量强度为  $1.6 - 20.0 L h^{-1} m^{-2}$ 。现有技术中，为了提供硫酸的回收率，通常控制电解液的流量小于  $1 L h^{-1} m^{-2}$ 。游离  $H_2SO_4$  的回收率不是考量过程效率的指标。发明人意外发现，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。当酸性电解液的流量强度在  $1.6-20.0 L h^{-1} m^{-2}$  范围内时，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，从而，一价阴离子杂质的去除率显著提高。

根据本发明的实施例，水和含有游离  $H_2SO_4$  的硫酸锌电解液的流量之比不受特别的限制，本领域技术人员可以根据具体情况进行调节。根据本发明的实施例，水和含有游离  $H_2SO_4$  的硫酸锌电解液的流量之比可以为 0.5- 2.0:1。由此，电解液中的一价阴离子杂质的去除效果好。根据本发明的优选实施例，水和含有游离  $H_2SO_4$  的硫酸锌电解液的流量之比可以为 1:1。由此，阴离子交换膜两侧的压力相等，离子交换效率高，一价阴离子杂质的去除率高。

本发明实施例的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法，不仅能从酸性电解液中去除一价阴离子杂质，如图 3 所示，还可以从中性电解液中去除一价阴离子杂质。这就需要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，即阴离子交换膜两侧游离酸的浓度差。根据本发明的实施例，可以通过加入浓  $H_2SO_4$  或直接通入  $SO_3$  气体，调节电解液中游离  $H_2SO_4$  浓度在 0.5-100 g/L。其中，浓

硫酸是指质量分数大于或等于 70% 的硫酸溶液。

根据本发明的又一些实施例，还可以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  $H_2SO_4$  浓度，电解液的加入量为 0.5%-60%。其中，电解液是中性电解液。本文中“含高浓度游离酸的电解液”是指游离酸浓度（以  $H_2SO_4$  计）在 30-160 g/L 的电解液。进一步地，根据本发明的实施例，可以通过添加含有  $H_2SO_4$  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。由此，实现了工业生产的废弃物的合理利用。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 120 g/L，温度高于 90 °C），热酸浸出（游离  $H_2SO_4$  浓度为 30-80 g/L，温度高于 90 °C），弱酸性浸出（游离  $H_2SO_4$  浓度为 10 g/L，温度约为 60 °C）和中性浸出（pH 4.4-5.5，60 °C）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，根据本发明的实施例，可以选择具有合适酸度的锌电解液，即选取电解液浸出工段的热强酸性浸出液、热酸浸出液、弱酸浸出液和中性浸出液中的至少一种调节电解液中游离  $H_2SO_4$  浓度，从而，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。

为了便于理解本发明的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法，在此对其原理进行详细解释说明：

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  $HCl$ 、 $HFO$  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。

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。

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  $0.8 L h^{-1} m^2$ 。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。

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  $1.6-20.0 L h^{-1} m^{-2}$  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  $0.4-0.8 L h^{-1} m^{-2}$ )，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。

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。

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。由于电镀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 160 g/L)，而其中含有的氟氯杂质浓度很低 ( $F^-$  浓度为 50-300 mg/L， $Cl^-$  浓度为 100-1000 mg/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。

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 0.5-100 g/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。

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 120 g/L，温度高于  $90^\circ C$ )，热酸浸出 (游离  $H_2SO_4$  浓度为 30-80 g/L，温度高于  $90^\circ C$ )，弱酸性浸出 (游离  $H_2SO_4$  浓度为 10 g/L，温度约为  $60^\circ C$ ) 和中性浸出 (pH 4.4-5.5， $60^\circ C$ ) 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。

除了湿法治锌以外，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治锌过程，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。

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。

本发明实施例的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法至少具有下列优点之一：

(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。

(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。

(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  $0.5-1.0 L h^{-1} m^2$ ）。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。

(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。

(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  $H_2SO_4$  为电锌行业副产品,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。

(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。

本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

15

#### 附图说明

本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

图 1 为现有技术中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示意图;

图 2 为根据本发明一个实施例的从酸性锌电解液中选择性去除氟氯杂质的工艺流程示意图,其中,101 为阴离子交换膜,102 为扩散渗析器。

图 3 为根据本发明一个实施例的通过补加  $H_2SO_4$  从中性锌电解液中选择性去除氟氯杂质的工艺流程示意图。

图 4 为根据本发明一个实施例的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示意图。

图 5 为根据本发明一个实施例的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)的简要工艺流程示意图。

图 6 为根据本发明一个实施例的集成了脱盐装置的选择性去除一价阴离子杂质  $X^-$  的简要工艺流程示意图。

#### 发明详细描述

下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

下面结合附图和实施例对本发明的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法的原理和离子的扩散过程做进一步说明：

5 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， $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 及 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 等阴离子可以自由透过，但如 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 及 $\text{K}^+$ 等阳离子无法透过。溶液中存在的 $\text{H}^+$ 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， $\text{H}^+$ 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 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HSO}_4^-$ 的水合半径要高于 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 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 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 离子选择性，最终 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 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 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 。换言之在此过程中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 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 $1.0\text{ m}^2$ ，流道长度约为 $1.5\text{ m}$ ，完全模拟工业全规模扩散渗析器。

10 下面将结合实施例对本发明的方案进行解释。本领域技术人员将会理解，下面的实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件（或者按照产品说明书进行）。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

20

### 实施例 1

以年生产规模为 24 万吨金属锌的典型电锌工艺为例，其锌电解液主循环需要的循环量约为 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 $\text{Cl}^-$ 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 $\text{Cl}^-$ 去除效果。现行工艺中典型的酸性电解液组成为 $\text{Zn}^{2+}$  58 g/L， $\text{SO}_4^{2-}$  365g/L， $\text{H}^+$ 以 $\frac{1}{4}\text{SO}_4$ 计 160g/L， $\text{Cl}^-$  540 mg/L， $\text{F}^-$  120 mg/L。

30 本实施的扩散渗析方法使用山东天维膜技术有限公司的 TWDDA 阴离子交换膜。取 50 L 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液中 $\text{Cl}^-$ 去除率达到了 51.5%， $\text{F}^-$ 去除率达到 30.0%， $\text{SO}_4^{2-}$ 损失率为 20.1%，而 $\text{Zn}^{2+}$ 的损失仅为 0.74%。在此过程中扩散渗析去除 $\text{Cl}^-$ 的选择性为 $\text{SO}_4^{2-}$ 的 2.56 倍，去除 $\text{F}^-$ 的选择性为 $\text{SO}_4^{2-}$ 的 1.49 倍。

### 35 实施例 2-10

采用实施例 1 的方法，只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 ( $L h^{-1} m^{-2}$ )	Cl <sup>-</sup> 去除率	F <sup>-</sup> 去除率	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 损失率	Zn <sup>2+</sup> 损失率
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%

在  $1.6-20.0 L h^{-1} m^{-2}$  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<sup>-</sup> 的选择性均为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 2.5-2.8 倍，去除 F<sup>-</sup> 的选择性均为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 1.4-1.6 倍。

5

#### 实施例 11-12

采用实施例 1 的方法，只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  $5.0 L h^{-1} m^{-2}$ ，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 <sup>-</sup> 去除率	F <sup>-</sup> 去除率	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 损失率	Zn <sup>2+</sup> 损失率
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%

10 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。

#### 实施例 13-14

采用实施例 1 的方法，只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：

15

	初始 Cl <sup>-</sup> 浓度 (mg/L)	初始 F <sup>-</sup> 浓度 (mg/L)	Cl <sup>-</sup> 去除率	F <sup>-</sup> 去除率	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 损失率	Zn <sup>2+</sup> 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%
--------	-----	----	-------	-------	-------	-------

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

#### 实施例 15-20

5 采用实施例 1 的方法，只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：

	使用膜型号	$\text{Cl}^-$ 去除率	$\text{F}^-$ 去除率	$\text{SO}_4^{2-}$ 损失率	$\text{Zn}^{2+}$ 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%

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。

10

#### 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  $\text{Zn}^{2+}$  158 g/L， $\text{SO}_4^{2-}$  365g/L， $\text{Cl}^-$  540 mg/L， $\text{F}^-$  120 mg/L，pH 为 5.5（游离  $\text{H}^+$  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 50 L 该酸性电  
15 解液，向其中加入 98% 的浓硫酸，浓度为 5.0 g/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  $\text{Cl}_-$  去除率达到了 49.0%， $\text{F}^-$  去除率达到 30.4%， $\text{SO}_4^{2-}$  损失率为 0.80%，而  $\text{Zn}^{2+}$  的损失为 0.84%。在此过程中扩散渗析去除  $\text{Cl}_-$  的选择性为  $\text{SO}_4^{2-}$  的 61 倍，去除  $\text{F}^-$  的选择性为  $\text{SO}_4^{2-}$  的 38 倍。

20

#### 实施例 22-25

采用实施例 21 的方法，只改变加入中性电解液中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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：

	加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度	$\text{Cl}^-$ 去除率	$\text{F}^-$ 去除率	$\text{SO}_4^{2-}$ 损失率	$\text{Zn}^{2+}$ 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%

由此可见，当添加的  $H_2SO_4$  浓度在 0.5-100 g/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）。

#### 实施例 26-29

- 5 采用实施例 21 的方法，区别在于通过加入酸性电解液的方法（其详细化学组成如实施例 1 中所述）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：

	加入酸性电解液比例	Cl <sup>-</sup> 去除率	F <sup>-</sup> 去除率	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 损失率	Zn <sup>2+</sup> 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%

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。

10

#### 实施例 30-33

采用实施例 21 的方法，区别在于将电解液中的  $Zn^{2+}$  换成其他金属离子，配制模拟电解液并向其中加入 5.0 g/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：

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

15

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。

#### 实施例 34-37

- 20 采用实施例 21 的方法，区别在于将电解液中的  $NO_3^-$ 、Cl<sup>-</sup> 杂质换成其它一价阴离子，浓度均为 1000 mg/L，配制模拟锌电解液并向其中加入 5.0 g/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 <sup>-</sup>	X <sup>-</sup> 去除率	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 损失率	Zn <sup>2+</sup> 损失率
实施例 34	Br <sup>-</sup>	55.1%	0.75%	0.55%
实施例 35	I <sup>-</sup>	50.9%	0.80%	0.70%
实施例 36	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	57.1%	0.97%	0.69%
实施例 37	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	45.7%	0.89%	0.60%

由此可见，本发明中提出的方法可有效去除硫酸体系电解液体系中的一价阴离子杂质，包括 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>等。

### 5 实施例 38-41

采用实施例 21 的方法，其扩散渗析达到稳态操作之后，Cl<sup>-</sup>去除率达到了 49.0%，F<sup>-</sup>去除率达到 30.4%，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>损失率为 0.80%。此时得到的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>富集的稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 杂质组成为：Cl<sup>-</sup> 27.1 mg/L，F<sup>-</sup> 40 mg/L，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2.90 g/L，Zn<sup>2+</sup> 1.28 g/L，H<sup>+</sup> 0.020 mol/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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行净化处理，其最终测试性能如下表所示：

	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%

常规的脱盐方法对扩散渗析过程排出的低浓度稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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。

尽管本发明的具体实施方式已经得到详细的描述，本领域技术人员将会理解。根据已经公开的所有教导，可以对那些细节进行各种修改和替换，这些改变均在本发明的保护范围之内。本发明的全部范围由所附权利要求及其任何等同物给出。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

## 权利要求书

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，包括：  
5 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，扩散渗析器内设置有阴离子交换膜；  
其中，所述硫酸体系电解液为选自  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Co^{2+}$  硫酸体系电解液中的至少  
10 一种；  
其中，所述一价阴离子杂质为  $F_-$ 、 $Cl_-$ 、 $Br_-$ 、 $I_-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$  中的至少一种。
2. 根据权利要求 1 所述的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，利用脱盐装置对扩散渗析产生的所述一价阴离子杂质富集的稀  $H_2SO_4$  进行再生净化处理，以便得到净水，所述净水重新用作接收液；  
15 其中，所述脱盐装置是反渗透、电渗析、热蒸馏或膜蒸馏装置中的一种。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的方法，所述硫酸体系电解液为硫酸锌电解液，一价阴离子杂质为氟氯杂质。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的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，所述电解液中  $Cl_-$  含量为 200-10000 mg/L， $F_-$  含量为 50-1000 mg/L。  
20
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的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，所述扩散渗析操作过程中所述电解液的流量强度为  $1.6 - 20.0 L h^{-1} m^{-2}$ 。
6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的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，所述水和所述含有游离  $H_2SO_4$  的硫酸锌电解液的流量之比为 0.5 - 2.0:1。
7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的从硫酸体系电解液中选择性去除一价阴离子杂质的  
25 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 1-7 任一项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，调节所述电解液中所述游离  $H_2SO_4$  浓度在 0.5-100 g/L。
- 30 9. 根据权利要求 1-8 任一项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，通过向所述电解液中加入含高浓度游离酸的电解贫液调节所述电解液中游离  $H_2SO_4$  浓度，所述电解贫液的加入量为 0.5%-60%。
10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的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，利用电解液浸出工段的热强酸性浸出液、热酸浸出液、弱酸浸出液和  
35 中性浸出液中的至少一种调节电解液中游离  $H_2SO_4$  浓度。



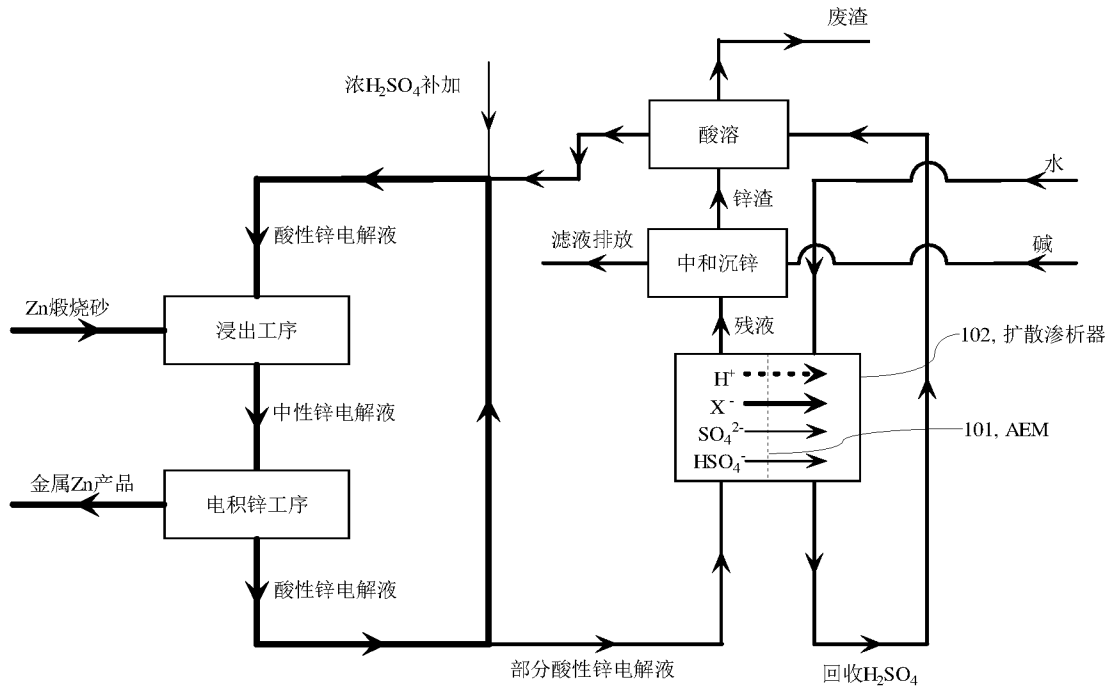


图 1

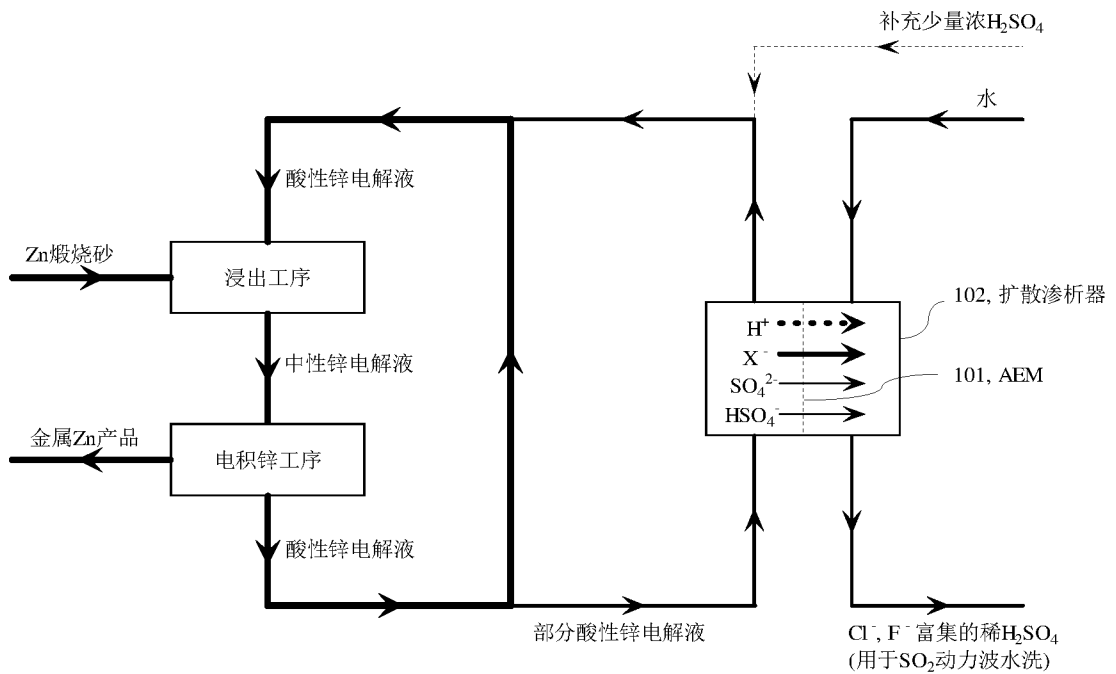


图 2

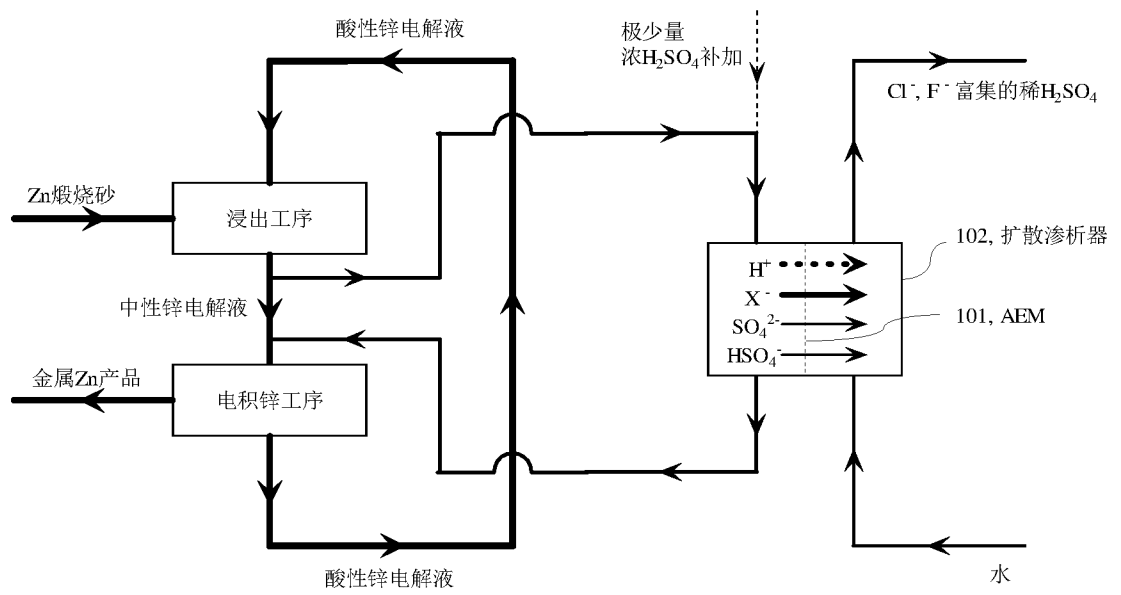


图 3

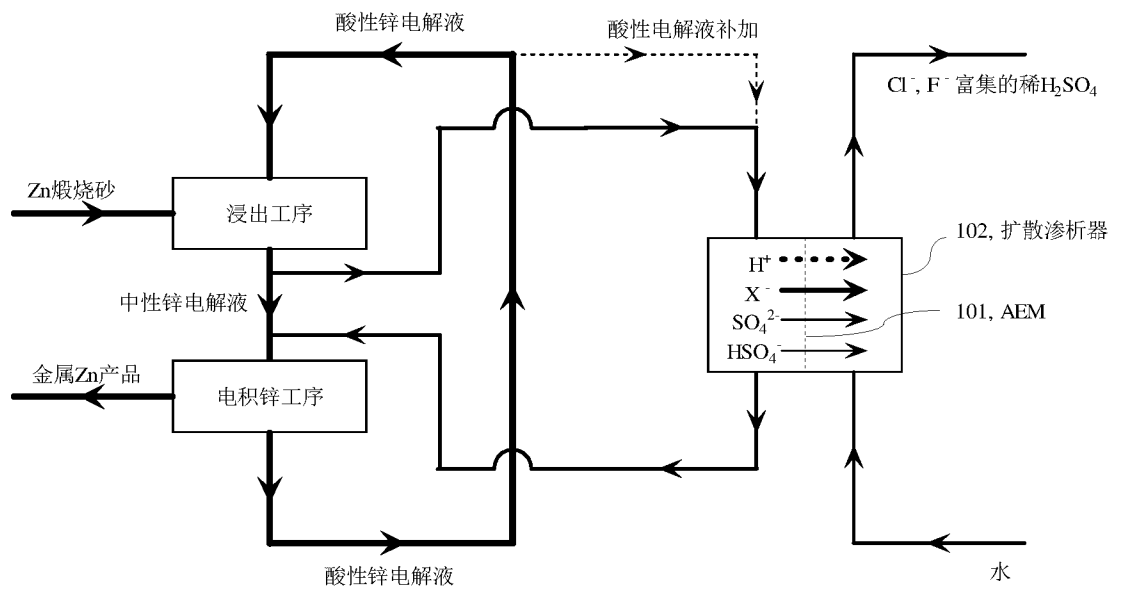


图 4

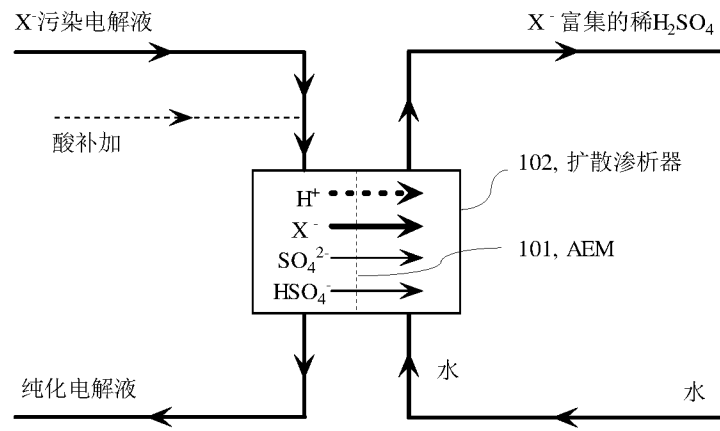


图 5

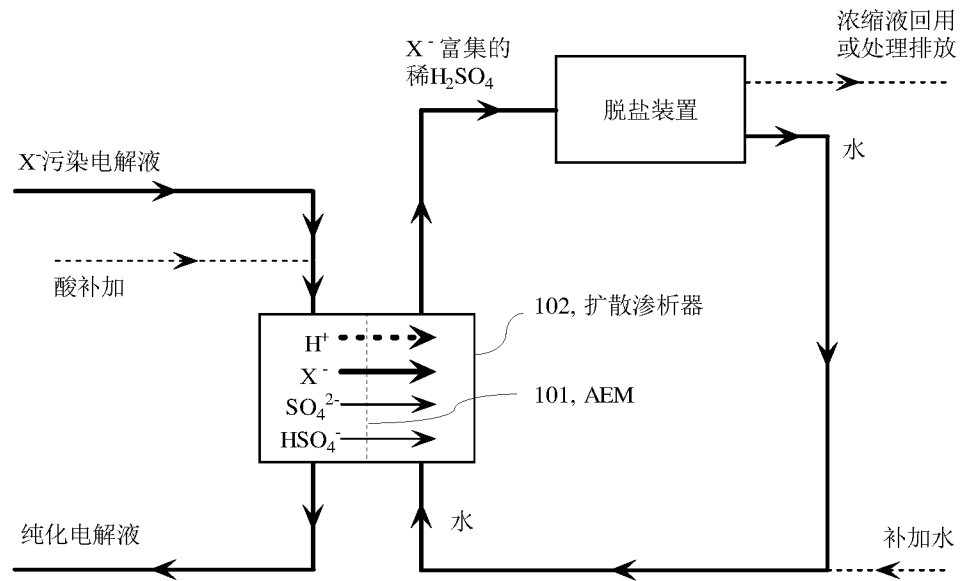


图 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2017/117527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C25C 1/16 (2006.01) i; C25C 7/06 (2006.01) i; C22B 3/42 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C25C, C22B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, CNTXT, CNKI, WPI, EPODOC: 电解, 冶金, 硫酸, 扩散渗析, 电渗析, 渗析, 阴离子, 离子交换膜, 氟, 氯, 选择性, electroly+, sulfuric, sulphuric, vitrio, diffus+, dialys+, dialyz+, electrodialy+, ion, anion, membrane, fluorin, chlorin?		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106868544 A (WENZHOU UNIVERSITY et al.), 20 June 2017 (20.06.2017), claims 1-10	1-10
A	CN 1935705 A (YUNNAN METALLURGICAL GROUP GENERAL CO TECHNOLOGY CENTER), 28 March 2007 (28.03.2007), claim 1	1-10
A	CN 106319519 A (CENTILLION ENVIRONMENT AND RECYCLING WUXI CO., LTD.), 11 January 2017 (11.01.2017), entire document	1-10
A	CN 105441974 A (JINCHUAN GROUP CO., LTD.), 30 March 2016 (30.03.2016), entire document	1-10
A	JP 2011084756 A (MITSUBISHI SHINDO KK), 28 April 2011 (28.04.2011), entire document	1-10
A	JP 54106097 A (ASAHI GLASS CO., LTD. et al.), 20 August 1979 (20.08.1979), entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 March 2018	26 March 2018	
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer  ZHU, Feng  Telephone No. (86-10) 62084540	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/1 17527

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106868544 A	20 June 2017	None	
CN 1935705 A	28 March 2007	CN 100450942 C	14 January 2009
CN 106319519 A	11 January 2017	None	
CN 105441974 A	30 March 2016	CN 105441974 B	01 December 2017
JP 201 1084756 A	28 April 2011	JP 5518421 B2	11 June 2014
JP 54106097 A	20 August 1979	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/117527

<p>A. 主题的分类</p> <p>C25C 1/16 (2006. 01) i; C25C 7/06 (2006. 01) i; C22B 3/42 (2006. 01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>C25C, C22B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, CNKI, WPI, EPODOC: 电解, 冶金, 硫酸, 扩散渗析, 电渗析, 渗析, 阴离子, 离子交换膜, 氟, 氯, 选择性, electroly+, sulfuric, sulphuric, vitrio, diffus+, dialys+, dialyz+, electrodialy+, ion, anion, membrane, fluorin, chlorin?</p>																							
<p>C 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106868544 A (温州大学等) 2017 年 6 月 20 0 (2017 - 06 - 20) 权利要求 1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1935705 A (云南冶金集团总公司技术中心) 2007 年 3 月 28 日 (2007 - 03 - 28) 权利要求 1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106319519 A (盛隆资源再生无锡有限公司) 2017 年 1 月 11 0 (2017 - 01 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105441974 A (金川集团股份有限公司) 2016 年 3 月 30 0 (2016 - 03 - 30) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 201 1084756 A (MITSUBISHI SHINDO KK) 201 1 年 4 月 28 0 (201 1 - 04 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 54106097 A (ASAHI GLASS CO LTD等) 1979 年 8 月 20 0 (1979 - 08 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106868544 A (温州大学等) 2017 年 6 月 20 0 (2017 - 06 - 20) 权利要求 1-10	1-10	A	CN 1935705 A (云南冶金集团总公司技术中心) 2007 年 3 月 28 日 (2007 - 03 - 28) 权利要求 1	1-10	A	CN 106319519 A (盛隆资源再生无锡有限公司) 2017 年 1 月 11 0 (2017 - 01 - 11) 全文	1-10	A	CN 105441974 A (金川集团股份有限公司) 2016 年 3 月 30 0 (2016 - 03 - 30) 全文	1-10	A	JP 201 1084756 A (MITSUBISHI SHINDO KK) 201 1 年 4 月 28 0 (201 1 - 04 - 28) 全文	1-10	A	JP 54106097 A (ASAHI GLASS CO LTD等) 1979 年 8 月 20 0 (1979 - 08 - 20) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 106868544 A (温州大学等) 2017 年 6 月 20 0 (2017 - 06 - 20) 权利要求 1-10	1-10																					
A	CN 1935705 A (云南冶金集团总公司技术中心) 2007 年 3 月 28 日 (2007 - 03 - 28) 权利要求 1	1-10																					
A	CN 106319519 A (盛隆资源再生无锡有限公司) 2017 年 1 月 11 0 (2017 - 01 - 11) 全文	1-10																					
A	CN 105441974 A (金川集团股份有限公司) 2016 年 3 月 30 0 (2016 - 03 - 30) 全文	1-10																					
A	JP 201 1084756 A (MITSUBISHI SHINDO KK) 201 1 年 4 月 28 0 (201 1 - 04 - 28) 全文	1-10																					
A	JP 54106097 A (ASAHI GLASS CO LTD等) 1979 年 8 月 20 0 (1979 - 08 - 20) 全文	1-10																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。</p>		<p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																					
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"?" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>		<p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&amp;" 同族专利的文件</p>																					
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2018 年 3 月 15 日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2018 年 3 月 26 日</p>																					
<p>ISA/CN 的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>朱峰</p> <p>电话号码 (86-10) -62084540</p>																					

# 国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/1 17527

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 106868544 A	2017 年 6 月 20 日	无	
CN 1935705 A	2007 年 3 月 28 日	CN 100450942 C	2009 年 1 月 14 日
CN 106319519 A	2017 年 1 月 11 日	无	
CN 105441974 A	2016 年 3 月 30 日	CN 105441974 B	2017 年 12 月 1 日
JP 201 1084756 A	2011 年 4 月 28 日	JP 5518421 B2	2014 年 6 月 11 日
JP 54106097 A	1979 年 8 月 20 日	无	