

# 扩散渗析法在湿法冶金中的应用

李兴彬, 魏 昶, 邓志敢, 李旻廷, 李存兄

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 扩散渗析是处理湿法冶金过程中酸性废液的有效方法。介绍废酸在阴离子交换膜中扩散行为的研究进展及扩散渗析法在湿法冶金中的应用情况, 并简要评述扩散渗析法在湿法冶金中的应用前景。

**关键词:** 扩散渗析; 阴离子交换膜; 酸性废液; 回收

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

## Application of diffusion dialysis technology in hydrometallurgy

LI Xing-bin, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Min-ting, LI Cun-xiong

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology,  
Kunming 650093, China)

**Abstract:** Recovery of acids from hydrometallurgy industrial spent liquors via membrane-dialysis is a feasible method. The waste acids performance in anion-exchange membrane and the application of diffusion dialysis in hydrometallurgy were introduced. The prospect of diffusion dialysis technology was also inducted.

**Key words:** diffusion dialysis; anion-exchange membrane; waste acid liquor; recovery

在湿法冶金过程中, 通常产生大量的酸性废液。传统的处理方式主要采用中和法, 此方法不仅浪费大量可回收的酸, 而且增加废渣的处理量, 带来二次污染。新型的膜分离技术既能对酸性浸出液进行有效净化, 又能回收有用物质, 在回收工业废酸方面具有广阔的发展前景<sup>[1]</sup>。膜分离技术主要包括扩散渗析、电渗析、膜电解、反渗透及纳滤等。扩散渗析法由于具有设备简单、操作方便、分离过程本身不消耗能量等优点, 在处理酸性废液方面得到了广泛应用<sup>[2-3]</sup>。本文作者主要介绍了扩散渗析法处理湿法冶金过程酸性浸出液的研究与应用情况, 并对其发展前景进行探讨。

## 1 扩散渗析膜的发展现状

扩散渗析法回收废酸采用渗析原理, 以浓度差为推动力, 酸根离子从高浓度区穿过离子交换膜向低浓

度区自然扩散, 由于阴离子交换膜具有选择透过性, 金属离子被截留下来, 从而实现酸的回收和金属离子的分离。膜技术在国外研究较早, 膜工业技术较为成熟。目前有文献报道的扩散渗析阴膜在日本研制较多<sup>[4-5]</sup>。

我国曾有 S203 扩散渗析阴膜投放市场, 但由于这种膜生产过程中使用剧毒物质氯甲醚, 带来新的污染和危害工人健康, 已停产。国产 DF 系列阴离子交换膜采用聚合物溴化交联工艺制备, 避免了使用氯甲醚。阴膜的最大宽度可达 0.9 m, 每卷长度可达 100 m, 其性能指标良好。

## 2 阴离子交换膜中离子的扩散行为

### 2.1 废酸在阴离子交换膜中的扩散行为

湿法冶金过程中产生不同种类的酸性废液。由于酸的密度、粘度和电离度等物理及化学性质的差异,

不同种类酸在阴离子交换膜中的扩散行为是不一样的。国内外学者对此进行了研究<sup>[5-6]</sup>,SUK等<sup>[5]</sup>采用TSD-2型扩散渗析器,组装10张日本生产的AFN离子交换膜。研究表明:当温度为40℃,料液流量为1.2 L/(h·m<sup>2</sup>),水料流速比1:1,废液中HCl的浓度为4~5 mol/L,HNO<sub>3</sub>的浓度为2~4 mol/L,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度为0.5~1.0 mol/L时,3种酸的回收率分别达到90%、90%和80%;当废酸中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度为0~0.1 mol/L时,硫酸要比同浓度的盐酸、硝酸的回收率高得多;但当浓度大于1 mol/L,硫酸的回收率反而下降,为75%;当酸浓度为4 mol/L时,3种酸中硫酸的回收率最低,这与酸的粘度有关(见表1)。

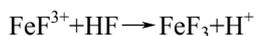
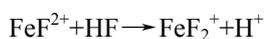
表1 不同酸的粘度与渗析系数的关系

Table 1 Viscosity and dialysis coefficients of acids

Acid	Concentration/ (mol·L <sup>-1</sup> )	Viscosity/ (mPa·S)	Dialysis coefficient/ (m·h <sup>-1</sup> )	Acid recovery/ %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.10	2.118	2.33×10 <sup>-3</sup>	70
HCl	4.06	1.230	7.41×10 <sup>-3</sup>	90
HNO <sub>3</sub>	4.05	1.187	7.29×10 <sup>-3</sup>	90

## 2.2 金属离子在阴离子交换膜中的扩散行为

湿法冶金过程产生的酸性废液中含有不同浓度的金属离子,对酸的回收率有不同程度的影响。根据SUK等<sup>[5]</sup>的研究,在HF-HNO<sub>3</sub>体系中,Fe、Ni、Cr、Cu和Zn 5种金属离子的截留率均大于90%,HNO<sub>3</sub>的回收率大于100%,HF的回收率小于60%。这是由于形成Fe-F配位离子释放了废酸中的H<sup>+</sup>,致使硝酸的回收率出现大于100%的反常现象,反应方程式如下:



此外,在HCl体系中,随着Zn<sup>2+</sup>浓度的增加,HCl的回收率逐渐下降,这也是由于Zn<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>形成多种配位离子,致使废液中游离HCl含量减少。

湿法冶金过程中的废酸多为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,且期望回收酸中金属离子的截留率越高越好。PALATY等<sup>[7]</sup>的研究结果表明,在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>体系中,即使CuSO<sub>4</sub>浓度高达0.75 mol/L时,Cu<sup>2+</sup>截留率仍大于95.6%,废液中Cu<sup>2+</sup>的浓度对硫酸的回收率影响不大。此外,XU等<sup>[8]</sup>、唐建军等<sup>[9]</sup>和张启修等<sup>[10]</sup>利用扩散渗析法分别对含稀土和钛等金属离子的废酸体系的进行了研

究,结果表明扩散渗析法处理这些酸性废液是完全可行的。

## 3 扩散渗析法的工业应用

扩散渗析法回收废酸在日本应用较早,已有50多家工厂从钢铁及有色加工厂的废酸洗液中成功的回收了酸。在我国某些钢铁厂、金属加工厂和制革厂等,扩散渗析法回收酸也已经成功应用。但在湿法冶金中的研究与应用还处于起步阶段。

### 3.1 钛白生产过程中废酸的回收

硫酸法生产钛白粉,产生大量的废酸。据统计,每生产1 t钛白,要副产含20%左右的硫酸7~11 t<sup>[11]</sup>。这些废酸若直接排放,不仅浪费了大量的可用资源,而且导致严重的环境污染。传统的石灰中和法,既不能回收有用物质,同时又增加了废渣量。徐铜文等<sup>[12]</sup>采用自制的胺交联型渗析阴膜处理钛白废液表明,静态运行时,回收酸的浓度可达25 g/L,与钛、铁的分系数分别为26.35和51.28,回收酸的质量好。赵宜江等<sup>[13]</sup>采用由40张200 mm×400 mm DF120型阴离子交换膜叠装而成的渗析器进行动态渗析实验,结果表明在水酸流量比维持在1~1.1,废酸流量维持在0.6 L/h左右,能较好地实现硫酸与硫酸亚铁的分;当废酸浓度为1.3 mol/L时,酸回收率大于85%;回收酸中硫酸浓度大于1.1 mol/L,硫酸亚铁浓度小于0.03 mol/L,为钛白废酸处理新工艺的开发奠定了基础。

### 3.2 铜电解贫液废酸的回收

湿法炼铜工艺采用堆浸—萃取—电积工艺。但由于浸出液中含铁高,致使电解过程中累积铁,生产中每产1 t铜需排放3.5 m<sup>3</sup>的电解贫液以消除铁的富集。若将这部分酸返回堆浸,不利于维持浸出液的pH值;若采用石灰中和,不仅会造成铜的损失,还会引发环境污染。为此,江西德兴铜矿采用扩散渗析膜法处理电解贫液,应用5台800 mm×1 600 mm的扩散渗析器,每台组装400张阴离子交换膜,酸的回收率约75%,铁的去除率达到90%;回收酸中含硫酸130 g/L左右,补加硫酸后可返回用作反萃剂<sup>[14-15]</sup>。

### 3.3 石煤氧压酸浸提钒过程中废酸的回收

石煤是我国一种重要的钒矿资源。含钒石煤矿遍

布于我国湘、鄂、川、黔、桂、浙、皖和赣等 20 余省，石煤中  $V_2O_5$  的总储量可达 1.1 亿  $t^{[15]}$ ，为我国钒钛磁铁矿中钒的总储量的 6.7 倍，超过世界其它国家钒的总储量。由此可见，我国石煤钒矿资源具有广阔的发展前景。但传统石煤提钒工艺大多采用钠化焙烧—水浸出—酸沉粗钒—碱溶铵盐沉淀—热解脱氨制取精钒<sup>[16]</sup>。该工艺在生产中的主要缺点是在焙烧过程中产生大量的 HCl 和  $Cl_2$  等有毒气体，废水中含有大量的盐份，对环境造成严重污染。因此，2005 年以来国家环保总局加大对小钒厂的整治力度，关闭、炸毁了采用 NaCl 为添加剂的小钒冶炼厂，仅湖南省 2005 年 6 月以来就关闭和整治小钒厂 100 余家<sup>[17]</sup>。因此，研究开发一种新的石煤提钒工艺尤为重要。本课题组提出了一种湿法提钒新工艺：在通氧的条件下，加压酸浸石煤，全过程无废气产生，操作条件简单，且钒的浸出率高，最高可达 95.02%<sup>[18-19]</sup>。

为保证钒的浸出率达 90% 以上，在石煤酸浸提钒过程中需投入大量的硫酸，从而致使浸出液含酸达 70 g/L 以上。在进行下一步萃取提钒工序前需对含钒浸出液中的废酸进行中和处理以达到所需 pH 值，通常此处理过程是采用氨(碱)中和法，该法是通过将氨水或苛性钠加入酸性浸出液中，进行常温搅拌混合，以达到调节浸出液酸度的目的。但此法存在试剂消耗量大和带入新的杂质离子等缺点，特别是处理高酸浸出液时，不但消耗大量的氨(碱)，且极大地浪费了可回收的硫酸资源。采用扩散渗析回收浸出液中的废酸再返回系统是处理该类废液的最佳方法，其工艺流程如

图 1 所示。

采用 200 mm×400 mm 扩散渗析器，组装 40 张国产 DF120 膜进行动态扩散渗析实验。结果表明，当水酸流量比为 1:1，废酸流量为 10 mL/min，温度控制在 32 °C 左右时，硫酸的回收率达到 80%，钒离子的截留率为 96%，分离效果明显。一个年产 1 000 t  $V_2O_5$  的湿法冶炼厂，每年需产出含硫酸 70 g/L 的酸性浸出液约为  $1.4 \times 10^5 m^3$ ，以回收率为 80% 计算，可回收硫酸 8 100 t，目前硫酸价格 1 500 元/t，即每年可节约硫酸费用 1 215 万元。

## 4 问题与展望

理论上扩散渗析法可应用于任何废酸体系。在湿法冶金过程中，由于大多用来回收中间浸出液中的残留废酸，且回收酸浓度不受限制，扩散渗析膜法在处理这类酸性废液具有独特的优势。但由于处理量的限制，如一个 500  $m^2$  扩散渗析器，一天的处理量仅 6 t 左右。因此，要推广扩散渗析在湿法冶金中的应用，必须解决好以下几个方面的问题：1) 加强阴离子膜合成的研究，研制选择性好，酸流通量大的膜，增加废液的处理量；2) 加强集成膜技术的开发，与膜蒸馏、与纳滤、反渗透等膜技术结合，集成各种膜过程，优化膜分离性能；3) 开发、改进扩散渗析器装置，以适应湿法冶金废液的特点。

扩散渗析法以其低能耗、工艺适应性强、无二次

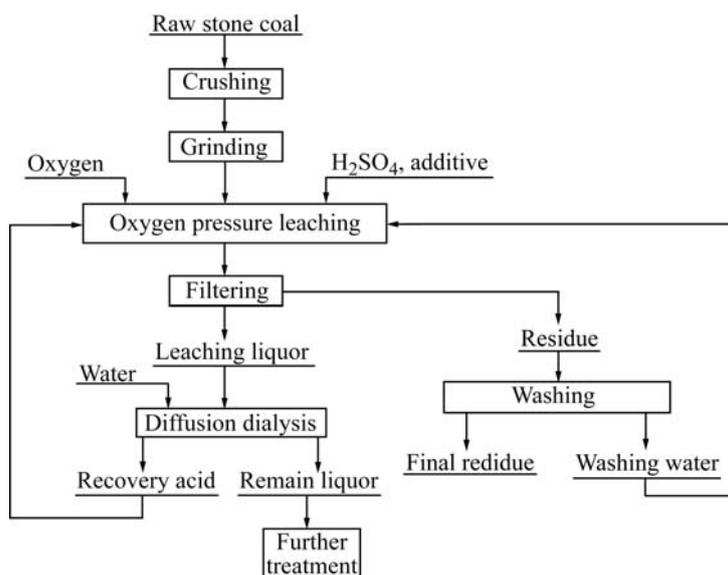


图 1 石煤提钒浸出液中硫酸的回收及其循环利用流程

Fig.1 Flow sheet of recover and reuse  $H_2SO_4$  from stone coal leaching liquor

污染等优点,对优化湿法冶金过程,组合无污染冶金工艺流程有着十分重要的作用。随着环保意识逐渐加强及膜技术的进步,这一技术在湿法冶金过程中将得到日益广泛的应用。

## REFERENCES

- [1] 张邦胜,施友富.膜技术在我国冶金工业中的应用[J].有色金属,2003(6):21-13.  
ZHANG Bang-sheng, SHI You-fu. Application of membrane dialysis in metallurgical industry [J]. Nonferrous Metallurgy, 2003(6): 21-13.
- [2] 张启修.冶金分离科学与工程[M].北京:科学出版社,2004:198-200.  
ZHANG Qi-xiu. Separation science and engineering in metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 2004: 198-200.
- [3] 彭会清,庞翠玲.膜分离技术在处理酸性废液中的概述[J].金属矿山,2006(9):14-17.  
PENG Hui-qing, PANG Cui-ling. Summarization of application of membrane separation technology in acid liquid waste treatment [J]. Metal Mine, 2006(9): 14-17.
- [4] 任建新.膜分离技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:253-256.  
REN Jian-xin. Technology and Application of membrane dialysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 253-256.
- [5] SUK J O, SEUNG-HYEON M. Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169: 95-105.
- [6] JINKI J, MIN-SEUK K. Recovery of  $H_2SO_4$  from waste acid solution by a diffusion dialysis method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B124: 230-235.
- [7] PALATY Z, ZAKOVA A. Separation of  $H_2SO_4+CuSO_4$  mixture by diffusion dialysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, B114: 69-74.
- [8] XU Tong-wen, YANG Wei-hua. Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes-static runs [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 183: 193-195.
- [9] 唐建军,陈建军,张伟,周康根,张启修.扩散渗析法回收硫酸稀土溶液中硫酸研究[J].膜科学与技术,2005,25(2):50-53.  
TANG Jian-jun, CHEN Jian-jun, ZHANG Wei, ZHOU Kang-gen, ZHANG Qi-xiu. Study on sulfuric acid recovery from RE sulfate solution by diffusion dialysis [J]. Membrane Science and Technology, 2005, 25(2): 50-53.
- [10] 张启修,肖连生.膜技术在稀有金属冶炼中的应用[J].稀有金属,2003,27(1):1-7.  
ZHANG Qi-xiu, XIAO Lian-sheng. Application of membrane technology in metallurgy of rare metals [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 1-7.
- [11] 周康根,张贵清,李潜,张启修.膜法处理硫酸法钛白工艺中废酸的研究[J].钛工业进展,2001,5:30-37.  
ZHOU Kang-gen, ZHANG Gui-qing, LI Qian, ZHANG Qi-xiu. Study on recovery acid from titanium process by membrane technology [J]. Process of Titanium Industry, 2001, 5: 30-37.
- [12] 徐铜文,杨伟华,刘兆明,李善清,李旭娣,何炳.膜法回收钛白废液中硫酸的实验研究[J].水处理技术,1999,25(4):204-208.  
XU Tong-wen, YANG Wei-hua, LIU Zao-ming, LI Shan-qing, LI Xu-di, HE Bing. Recovery of sulfuric acid from titanium white waste liquor by membrane dialysis [J]. Technology of Water Treatment, 1999, 25(4): 204-208.
- [13] 赵宜江,邢卫红,徐南平.扩散渗析法从钛白废酸中回收硫酸[J].高校化学工程学报,2002,16(2):217-221.  
ZHAO Yi-jiang, XING Wei-hong, XU Nan-ping. Recovery of sulfuric acid from titanium white waste acid by diffusion dialysis [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(2): 217-221.
- [14] 张启修.湿法炼铜领域中的膜技术[J].有色金属,2002,54(4):81-85.  
ZHANG Qi-xiu. Membrane separation in copper hydro-metallurgy [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(4): 81-85.
- [15] 王永双,李国良.我国石煤提钒及综合利用综述[J].钒钛,1993(4):21-31.  
WANG Yong-shuang, LI Guo-liang. Summarization of recovery of Vanadium from stone coal and multipurpose use [J]. Vanadium and Titanium, 1993(4): 21-31.
- [16] 罗彩英.石煤提钒新工艺研究[J].湖南冶金,1995,7(4):5-8.  
LUO Cai-ying. Study of the new technology of leaching vanadium from stone coal [J]. Hunan Metallurgy, 1995, 7(4): 5-8.
- [17] 宾智勇.钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验[J].钢铁钒钛,2006(3):21-26.  
BIN Zhi-yong. Study on extraction of  $V_2O_5$  from vanadium ore by roasting and acid leaching process [J]. Iron Steel, 2006(3): 21-26.
- [18] 李旻廷,魏昶,樊刚,邓志敢.石煤氧压酸浸提钒探索试验研究[J].稀有金属,2007,31(s):28-31.  
LI Min-ting, WEI Chang, FAN Gang, DENG Zhi-gan. Study of leaching vanadium from stone coal by pressure leaching process [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(s): 28-31.
- [19] 魏昶,樊刚,李旻廷,邓志敢.含钒石煤氧压酸浸中影响钒浸出率的主要因素[J].稀有金属,2007,31(s):98-101.  
WEI Chang, FAN Gang, Li Ming-ting, DENG Zhi-gan. The main factors of effect leaching rate of vanadium from stone coal by oxygen pressure leaching process [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(s): 98-101.

(编辑 李艳红)