



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89109028.2

[51] Int.Cl³

B01D 61/44

[43] 公开日 1990年6月20日

[22] 申请日 89.11.28

[30] 优先权

[32] 88.11.30 [33] US [31] 278062

[71] 申请人 联合信号股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 虞奇乔 弗雷德里克·保罗·奇兰德
克里希纳穆尔蒂·纳加苏布拉马宁·
马尼

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 全永留

B01D 61/48

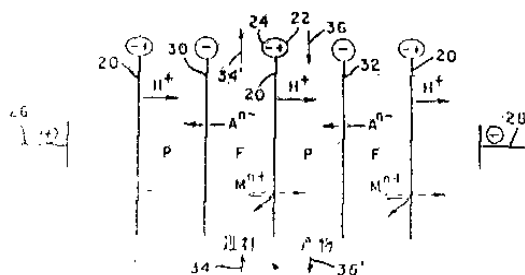
说明书页数: 20

附图页数: 6

[54] 发明名称 自含有酸和盐的物料中提纯酸的方法

[57] 摘要

一种自含有酸和盐的含水原料流中分离酸的方法。所说的方法在一个装置中进行, 所说的装置包括处于至少一个第一阴离子膜和至少一个第二阴离子膜之间的一两极性膜。



1.一种自包含阳离子和阴离子的酸和盐的含水原料流中分离酸的方法，其特征在于采用一种装置，它包括至少一个包含阳离子层和阴离子层的两极性膜，其中每个两极性膜处于至少一个第一阴离子膜和至少一个第二阴离子膜之间，阴离子层和至少一个第一阴离子膜之间为供料室，阳离子层和第二阴离子膜之间为产物室，所说的方法包括以下的步骤：

将含有酸和金属阳离子的含水原料流供给至少一个供料室；

将含水产物流供给至少一个产物室；

对所说的装置两端之间施加足够的电势，以致使直流电引起把自两极性膜来的 H^+ 引入产物室，让自原料中来的阴离子穿过阴离子膜迁入产物室；

从产物室中除去所得的产物流；以及

从供料室中除去所得的原料流。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的装置包括许多交替的两极性膜和阴离子膜。

3.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的装置包括至少一个供料室，每个供料室与一个产物室交替相间。

4.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的装置还包括在阴离子层和至少一个阴离子膜之间的至少一个阳离子膜，阴离子层和每一阳离子膜之间为酸室。

5.根据权利要求4所述的方法，其特征在于原料包括可以与阴离子层形成络合物的或形成不溶性氢氧化物的金属离子。

6.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的盐选自 $NaCl$ 、 $NaNO_3$ 、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{BF}_4)_3$ 、 NH_4NO_3 、 Na_3PO_4 、 CuSO_4 、 KF 及它们的混合物组成的组。

7.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的酸选自醋酸、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HBF_4 、 HF 、 H_3PO_4 及它们的混合物组成的组。

8.根据权利要求1所述的方法，其特征在于酸浓度为0.1 N—5 N。

9.根据权利要求1所述的方法，其特征在于盐浓度为从0.001 摩尔到饱和。

10.根据权利要求1所述的方法，其特征在于电流为每平方英尺25—300 安培。

11.根据权利要求1所述的方法，其特征在于每隔15分钟到2 小时，停电或者显著减少电流0.5 分钟到5 分钟。

12.根据权利要求1所述的方法，其特征在于在至少一个供料室中的直线流速为至少2.5 厘米/ 秒。

13.一种自包含阳离子和阴离子的酸和盐的含水原料流中分离酸的方法，其特征在于采用一种装置，它包括至少两个两极性膜，第一两极性膜和第二两极性膜，每个两极性膜包括一阳离子层和一阴离子层，至少一个阴离子膜和至少一个阳离子膜，阴离子膜和阳离子膜处于两个两极性膜之间，阴离子膜处于第一两极性膜的阳离子层和阳离子膜之间，以及阳离子膜处于第二两极性膜的阴离子层和阴离子膜之间，阴离子层和阳离子膜之间为酸室，阴离子膜和阳离子膜之间为供为供料室，阳离子层和阴离子膜之间为产物室，所说的方法包括以下的步骤：

将含有酸和金属阳离子的含水原料流供给至少一个供料室；

将含水产物流供给至少一个产物室；

将任意酸性的含水流供给至少一个酸室，

对所說的裝置兩端之間施加足夠的電勢，以致使直電流引起把自兩極性膜來的 H^{+} 引入產物室，且把自原料中來的陰離子穿過陰離子膜遷入產物室，

從產物室中除去所得的產物流，

從酸室中除去所得的酸流，

從供料室中除去所得的原料流。

14. 根據權利要求13所述的方法，其特徵在於原料流包括可與陰離子層形成絡合物的或形成不溶性氫氧化物的金屬離子。

15. 根據權利要求1所述的方法，其特徵在於產物酸用鹼中和。

16. 根據權利要求15所述的方法，其特徵在於所說的鹼選自由 $NaOH$ 、 KOH 、 NH_4OH 、 $Ca(OH)_2$ 或它們的混合物組成的組。

17. 一種方法，其特徵在於它包括以下的步驟：

將含有鹽和酸的溶液供給兩間隔室水分裂器，

把鹽和酸的溶液分開，以形成第一鹽流和第一酸流，

將第一鹽流供給三間隔室水分裂器，以及

把第一鹽流分開，以形成第二酸流，和第二鹼流（包括鹼和任意地鹽），以及稀鹽流。

18. 根據權利要求17所述的方法，其特徵在於第一鹽流的 pH 值為3—7。

19. 根據權利要求17所述的方法，其特徵在於它還包括使第一鹽流純化以除去重金屬雜質的步驟。

20. 根據權利要求17所述的方法，其特徵在於它還包括使稀鹽流濃縮的步驟。

21. 根據權利要求17所述的方法，其特徵在於通過電滲析使稀鹽流濃縮。

22. 根据权利要求17所述的方法，其特征在于通过反渗透使稀盐流浓缩。

23. 根据权利要求17所述的方法，其特征在于三间隔室水分裂器包括一酸室、一碱室及一盐室，把稀盐流供给碱室。

自含有酸和盐的物料中提纯酸的方法

本发明涉及自含有酸的盐溶液中分离酸的方法。更具体地说，本发明涉及一种包含双极性膜和阴离子膜的装置在由含有酸和盐的溶液中分离酸方面的新用途。

众所周知的是的一种具有两个间隔室的电渗析水分裂法。例如，美国专利第4,391,680号揭示了采用氯化钠水溶液的两间隔室水分裂法生成强酸化的氯化钠和氢氧化钠水溶液。现有技术中还公开了一些三间隔室电渗析水分裂器。所揭示的分裂器由交替双极性膜、阴阳离子交换膜组成，由此形成交替的酸、盐及碱的间隔室。美国专利申请第435,562号揭示了三间隔室电渗析水分裂器。美国专利第4,740,281号揭示了采用一种电渗析装置使酸浓缩，接着用一种电渗析三间隔室水分裂器使酸与盐分开，自含有酸和盐的物料中回收酸。

美国专利第4,608,141号揭示了一种多室两间隔室电渗析水分裂器及其用于可溶性盐水溶液的碱化的使用方法。这两篇专利均评述了两间隔室电渗析水分裂器的使用及其用于处理盐类。

两种常规的两间隔室电渗析水分裂器的配置已为公知，其中碱溶液从一两间隔室水分裂器的碱室中排出且经另一两间隔室水分裂器的碱室馈通。在设法提高双极性膜的效率方面，美国专利第3,111,472号(Oda, et al.)揭示了把一种微孔透水阳离子或中性膜配置在三间隔室电渗析水分裂器的酸和(或)碱室中。

虽然，众所周知，多年来，双极性膜一直用于电渗析水分裂法，以生成酸和碱(Oda et al. U S 2,289,095; Chlanda et al. U S 3,787,304; Jenczewski et al. U S 4,552,635)以及业已报道了

其在各种室结构中的应用(化学文摘52:110706 中报道的 Oda et al. 日本2923(58); U S4,536,269 和 U S4,608,141),但是尚未认识到它们作为高选择性的膜的应用,这些膜仅有效地迁移 H^+ 或 OH^- ,故而使它们能在没有产生相反产物的情况下有效地纯化酸。

上述的引用文献中没有一篇揭示用一种诸如两间隔室水分裂器的装置中的双极性膜分离含酸的盐溶液,接着去除盐溶液。

虽然现有技术如美国专利第4,536,269号谈到了阳离子膜可使氢离子的选择性迁移优先于其他阳离子,如先于氢离子的金属离子,但是其选择性小。

本发明是一种酸与含有酸和盐的含水原料分离方法。盐包括阳离子类和阴离子类。本发明的方法是通过一种酸纯化装置实施的,该装置包括至少一个包含一阳离子层和一阴离子层的双极性膜。阳离子层使阳离子类通过,而阴离子层使阴离子类通过。阳离子层是一种阴离子阻挡层,而阴离子层是一种阳离子阻挡层。每个双极性膜置于至少一个第一阴离子膜和至少一个第二阴离子膜之间。酸纯化单元具有至少两个间隔室。将双极性膜的阴离子层和至少一个第一阴离子膜之间的空间定义为供料室。将双极性膜的阳离子层和至少一个第二阴离子膜之间的空间定义为产物室。虽然所应用的装置具有与两间隔室水分裂器相同的结构,但功能是完全不同的。

本发明包括把含有酸和盐的含水原料流供给至少一个供料室的步骤。将含水产物原料流供给至少一个产物室。

施加足够的电势,以使直流电横穿该装置,致使把在双极性膜上所形成的氢离子(H^+)引入产物室。电流使阴离子横移至少一个阴离子膜。阴离子移入至少一个产物室。供料室中酸的浓度由于阴离子的迁移而降低,而 H^+ 的引入提高了产物室中的酸浓度。本方法还包括自产物室中去除所得的产物流和自供料室去除所得的原料流的步骤。

本装置优先包括至少一个供料室，且每个供料室与一产物室循环交替。在一个最佳实施例中，本装置包括许多最终形成许多产物室和供料室的交替两极性膜和阴离子膜。这样的设置使生产单元紧凑，从而大大地减少了占地和投资。

在本发明方法的另一个实施例中，本装置还包括至少一个在两极性膜的至少一个阴离子选择性渗透层和至少一个阴离子膜之间的阳离子膜。两极性膜的阴离子层与阳离子膜之间的空间被定义为酸室。本发明的这个实施例中所用的装置特别适用于原料流包含可与两极性膜的阴离子层形成络合物或者形成可溶性氢氧化物从而堵塞两极性膜的金属离子。虽然所用装置具有与三间隔室水分裂器相同的结构，但是功能是完全不同的。

本发明的另外一个实施例是一种方法，它包括把含有盐和酸的溶液供给两间隔室酸纯化装置的步骤。在该两间隔室酸纯化单元中。该盐和酸的溶液最终形成第一盐流。所有的酸基本上与所说的第一盐流分开。两间隔室酸纯化单元优先形成所说的第一盐流，因此盐流的pH值约为7。酸离开两间隔室酸纯化单元作为第一酸流。尔后，自该过程中去除在原始盐溶液中存在的酸。将基本上中性的第一盐流供给三间隔室水分裂器。使盐分开，以形成第二碱流、含有酸和任意地盐的第二酸流以及最后形成稀盐流的盐室的稀残留物。在一个具体的最佳实施例中，稀盐流经反复循环浓缩。稀盐流可以采用包括电渗析或反渗透在内的合适的方法浓缩。

为了自含有大量酸的盐溶液中提取酸，使两间隔室酸纯化单元与三间隔室与水分裂法结合是有利的，因为与三间隔室单元相比，两间隔室单元的所需的膜面积和电能均减少了。另外，可以获得某些附加的操作灵活性。例如，可以把中性盐流供给三间隔室水分裂器的盐室，因盐流是中性的，故而可以使用弱碱型膜。这类膜具有高的效率。

图1 所示为仅含有单极性膜且可用于纯化酸的一种现有技术的装置或者槽；

图2 所示为使用两性膜且可用于按本发明方法纯化酸的一种装置或者槽；

图3 表示按照本发明方法在操作过程中两性膜的原理详图；

图4 所示为用于纯化高沾染酸类的本发明的另一实施例；

图5 所示为本发明实施例中所用的装置的示意图；

图6 所示为用于本发明方法的装置的流程图；

图7 为电流效率[η (%)]及供料浓度和产物浓度与时间的曲线图；

图8 为本发明的另一个实施例中所用的装置的示意图；

图9 所示为本发明的一个具体实施例的流程示意图，其中酸流含有不生成不溶性氢氧化物的阳离子；

图10所示为本发明的一个具体实施例的流程示意图，其中酸流含有生成不溶性氢氧化物的阳离子。

参照附图，本领域中的技术人员将更好理解本发明。

本发明是一种自含有包括金属阳离子和阴离子的酸和盐的含水原料流中分离酸的方法。本方法在一装置中进行，该装置包括至少一个含有一阳离子层和一阴离子层的两极性膜。每个两性膜置于至少一个第一阴离子膜和至少一个第二阴离子膜之间。在两性膜的阴离子层和至少一个第一阴离子膜之间为一供料室。在两性膜的阳离子层和至少一个第二阴离子膜之间为产物室。

本方法包括把含有酸和盐的含水原料流供给至少一个供料室以及把含水产物流供给至少一个产物室的步骤。施加足够的电势，以使直流电横穿供料室和产物室，从而使在两性膜上形成的 H^+ 引入产物室。据认为 迁移入两性膜的阴离子层或阳离子层的水被分裂，以致于羟基通过阴离子层迁移，而氢离子通过阳离子层迁移。氢离子通过阳

离子层而转入产物室。原料流中的阴离子穿过至少一个阴离子膜转入产物室。供料室中的酸浓度由于阴离子转入产物室并与在两极性膜形成的氢离子结合生成酸而减小了。所得的含酸的产物流从产物室中被去除，而所得的没有阴离子和氢离子而含盐的原料流从供料室中被去除。以下，将结合附图评述具体的最佳实施例。

图1为一现有技术的装置，也称之“槽”，用于纯化酸。现有技术的槽10包括交替的阳离子膜12和阴离子膜14。借助电极，阳极16和阴极18，施加直流电，穿过该槽。在阴离子膜和阳离子膜之间的空间为除进口和出口之外基本上均被围住的间隔室。阴离子膜使具有 n^- 电荷的阴离子 A^{n-} 迁移，其中 n 为整数，而阻止阳离子通过。阳离子膜则使氢离子通过而阻止诸如以 M^{n+} 表示的金属阳离子的阳离子通过，其中 n 为整数。虚线表示某些少量金属阳离子可经阳离子膜漏过。与其他阳离子相比，阳离子膜一般优先让氢离子通过，因为氢离子的迁移率较大。

将包含由诸如金属阳离子的阳离子和阴离子组成的盐和酸的原料流供入供料室F。在供料室F中，阴离子膜更靠近阳极，而阳离子膜更靠近阴极，从而使氢离子和其他阳离子穿过阳离子膜推进，阴离子穿过阴离子膜反向推进。邻近供料室的间隔室称之产物室P。产物室是一个带有一进口和一出口的封闭式间隔室。产物室处于更靠近阳极的阳离子膜和更靠近阴极的阴离子膜之间。故而，向阴极移动的氢离子和其他阳离子当其到达阴离子膜14时会停止。向阳极移动的阴离子当其到达阳离子膜12时会停止。把一种产物流（通常为一种含水的流）供入产物室P。由于直流电的作用，氢离子和阴离子移动入产物室P从而得到生成的酸。去除所得的产物流。产物流含有酸和其他一些仅与 H^+ 一起穿过阳离子膜迁移的阳离子。去除原料流，它含有一部分原来的盐和不迁移的任何的酸。

所示的现有技术的槽能够实现酸与盐的一定分离，但是所得酸的纯度相当低，尤其是如果要想去除大多数酸。对于提高阳离子膜对单价离子的选择性来说，掺加一种阴离子交换材料薄层的阳离子膜是公知的[K. Shimasaki, et al. J. Appl. Poly. Sci., 34, 1093 (1987)]。这样的一些膜对自酸中分离多价阳离子来说是比较有效的，但明显的金属阳离子的迁移仍可出现，且它们在分清H和其他一些单价阳离子上并不特别有效。

图2 所示为一本发明中使用的装置，或者槽。本装置包括至少一个两性膜20。图3 表示一两性膜的示意说明图。两性膜包括一阳离子层22和一阴离子层24。阳离子层由一种使诸如氢离子的阳离子通过的材料构成。阴离子层可让诸如羟离子的阴离子通过。阴、阳离子层还能让水通过。通过水的离子化作用，在阴离子层和阳离子层之间的界面上生成氢离子和羟离子。在膜的两端施加一足够的电势将会使带正电荷的氢离子通过阳离子层向阴极和带负电荷的羟阴离子通过阴离子选择层向阳极的最终迁移。

在本发明的最佳实施例中，如图2 所示，两性膜20是处于一第一阴离子膜30和一第二阴离子膜32之间。有一供料室F处于两性膜的阴离子层24和至少一第一阴离子膜30之间。有一产物室P处于两性膜的阳离子层22和至少一第二阴离子膜32之间。阳离子层22面对阴极22。

按照本发明的方法，把包含酸和阳离子，如金属或铵阳离子的含水原料流34供给至少一个供料室F。把含水的产物流36供给产物室P。含水的产物流36可以含有酸和可溶性盐类。在供料室F和产物室P的两端通以由电极26和28引入的直流电，使在两性膜中所形成的氢离子引入产物室P中。电流使阴离子 A^{n-} 横穿阴离子选择性渗透膜迁移。由于阴离子和最终的氢离子迁移到产物室，故而降低了供料室中酸的

浓度。从产物室中去除所得的产物流36', 而从供料室中去除所得的经处理的原料流34'。

按照本发明的方法, 本装置可进一步包括许多交替的两极性膜和阴离子膜形成至少一个供料室, 其中每个供料室与一个产物室交替排列

因为两性膜能够消除 H^+ 以外的几乎所有的阳离子的迁移, 故而生成的酸含有远比原料流少的盐(即阳离子杂质)。阳离子包括单、二、三价金属和非金属阳离子, 包含铵。阴离子包括单价阴离子如卤化物类, 二价阴离子如硫酸盐类, 三价阴离子如磷酸盐类以及它们的混合物。典型的可被纯化的酸、盐混合(物)包括 $HCl/NaCl$ 、醋酸/ $NaOAc$ 、 HCl/NH_4Cl 、 Na_2SO_4/H_2SO_4 、 $H_2SO_4/FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$ 、 $NaNO_3/HNO_3$ 、 NH_4NO_3/HNO_3 、 Na_3PO_4/H_3PO_4 、 $HNO_3/Ni(NO_3)_2$ 、 $HF/Cr(BF_4)_3$ 、 $H_2SO_4/CuSO_4$ 或 HF/KF 。还可以相对于阳离子杂质纯化酸的混合物, 例如可以处理 $HF/HNO_3/Ni(NO_3)_2$ 以得到纯的 HF/HNO_3 。

许多金属容易与阴离子如氯化物或氟化物象 $FeCl_4^-$ 和 TiF_6^- 形成络合物。当存在这些离子时, 则它们有趋于横穿阴离子膜迁移的倾向, 生成的酸不可能是无金属杂质的。然而, 如果阳离子膜被用于代替两性膜且阳离子金属杂质也横穿阳离子膜迁, 则纯度将高于照理应有的值。

酸性原料流的酸浓度可以从0.1 N直到5 N或大于5 N, 较高浓度一般用较弱的酸(较少高离子化的)。产物的浓度通常将高于供料的浓度, 但也可能等于或者低于, 尤其是当供料的浓度高时。图2所示的系统类型的效率取决于阴离子膜的选择性。阴离子膜越好, 生成酸的浓度越高。供料中酸的浓度优先采用的为0.5 N—5 N, 最好为

1—3 N。盐的浓度可以直到饱和，优先采用的为从0.001 摩尔到饱和的浓度，典型的为0.1 摩尔或大于0.1 摩尔。

所得的产物流36' 具有的盐浓度将不大于起始原料流34的盐浓度的0.1 倍，优先为不大于0.01倍。

如果膜的稳定性和溶液组分的溶解度均允许的话，则采用0 °C 到100 °C 的工作温度是可能的。一般来说，膜的寿命在较低温度下较长，而电耗在较高温度下较低。优先采用的工作温度为25—60°C，更优先采用的为35—50°C。对于硫酸来说，温度最好高于45°C。

与现有技术的仅含有阴离子交换材料的薄涂层的经涂敷的阳离子不同，本发明中所用的两性膜含有相当厚度的对阴离子迁移具有高的选择性的阴离子交换材料。这样的一些膜已在美国专利第4,024,043 号(Dege et al .)、第4,116,889 号(Chlanda et al .) 以及第4,584,246 号(Liu et al .) 中揭示。因为按照Donnan 原理(参见L. H. Shaffer and M. S. Mintz, Chapter 6, “Electrodialysis” in Principles of Desalination, Academic Press, N Y (1966), K. S. Spiegler editor) 而不是简单地基于电荷数或离子的大小，阴离子交换膜可排斥阳离子，故而一般来说它对所有的阳离子具有较好选择性，也是有效的，而不考虑电荷数。从原理上看，如图3 所示，两性膜对 H^+ 的高选择性可以做到。因为Donnan 排斥，阳离子(包括 H^+) 从阴离子层中排除。 H^+ 能够作为中性水分子的部分通过阴离子层迁移。在两性膜的阴、阳离子交换层之间的界面上的水分子可以电离成按照膜两端的电势梯度迁移的 H^+ 和 OH^- 。在界面上产生的 OH^- 在膜的阴离子层内或就在其外表与 H^+ 反应。最终结果是几乎排除 H^+ 穿过膜迁移。

某些含酸流，如来自不锈钢酸洗的液流，含有较少量酸和大量金属离子，这些金属离子可与两性膜的阴离子层形成络合物或者形成

不溶性氢氧化物。对于这样一些液流来说，图4所示的装有一附加的常规阳离子膜38的槽装置可以用来协助避免对两性性膜的阴离子层的损害。

在采用图4中所示的装置的方法中，阴离子层24和至少一阴离子膜30之间至少有一阳离子膜38。在两性性膜的阴离子层和阳离子膜之间为酸室A。原料流40包含可与阴离子层形成络合物或者形成可污损两性性膜的不溶性氢氧化物的金属离子。把含水的流42供给产物室，把含水酸流44供给酸室A。本装置或者如图4所示的槽组的工作类似于图2中所示的和上面所述的。酸室作为阻挡层有助于降低接近两性性膜的阴离子表面的金属离子的浓度。

阳离子膜的目的在于利用阳离子膜对 H^+ 离子迁移的选择性以降低接近两性性膜的阴离子表面的金属浓度。供给由阳离子和两性性膜构成的酸室A的酸可以是来自供料室的产物的一部分。穿过阳离子膜迁移的H与金属离子之比应当高于供料中的，尤其是当金属作为中性或者阴离子络合物存在时。酸室中的金属离子的浓度可以低于供料室中的。可把酸室中的酸在其完全与金属混杂之后供入原料流。酸回收中无损失，但该方法的效率降低。通过在图1的现有技术的装置中处理掺杂盐的酸流以及把那装置的产物作为供料引入如图2中所示的本发明的装置，可以基本上达到相同的效果。采用图4所示的单个装置是较有利的，因为其简单，降低了设备要求，包括较少的膜以及降低了工作要求，包括减少了电能和泵容量。

图9所示为本发明方法的一个具体最佳实施例，其中含有不形成不溶性氢氧化物的金属阳离子或铵离子的酸流可以在图2中所示的类型的两间隔室酸纯化单元50中处理，以基本上回收产物室中的全部酸。图2和图9中的引用的符号对共同的元件是公用的。自供料室F中来的所得的流34'包含基本上中性的盐。这种中性的流34'可以用两间

隔壁或三间隔室水分裂器处理，以回收碱和附加的酸。如图5所示，采用三间隔室水分裂器60可以达到完全回收。引用的文献美国专利第4,740,281号揭示了这种三间隔室水分裂器。任意地提供一种使水分裂器中来的稀盐流浓缩的装置70，以便使盐可以经循环流72再循环到水分裂器的盐室S。一种浓缩装置包括也在美国专利第4,740,281号中所述的类型的电渗析槽（ED cell）。与要求用产物碱中和盐流的现有技术方法相比，这一方法的主要优点在于总的膜面积和电能因该方法的一部分在两间隔室单元而不是全在三间隔室单元中进行而减少，并且水分裂器中来的稀盐水流的体积因不添加含水的碱而减少。图9中所示的实施例可以用于从含有NaCl和HCl的流34中提纯HCl。

图10所示为本发明方法的一种具体的最佳实施例，其中存在能形成不溶性氢氧化物的阳离子。回收酸不可能是完全的，因为需要一定酸度来防止两性性膜的阴离子侧受金属氢氧化物的污损。

如图9所示的实施例那样，图2和图6中的引用符号对共同的元件是公用的。所得的原料流34'经处理，以去除不溶性氢氧化物。在图10中，将原料流34'供给中和器/过滤器80。流34'含有盐和稀酸。把水溶性的含水碱流82供给中和器/过滤器80。不溶性碱形成且被滤出，经不溶性碱管道84去除。可以把经中和的水溶性盐的含水盐流86供给两间隔室或三间隔室水分裂器，如三间隔室水分裂器88。这样分别形成酸流90、盐流92以及碱流82。碱流82可以再循环到中和器/过滤器80。如参照图9中的浓缩装置70所述，可以浓缩盐流92。虽然存在待处理的盐流的某些稀释作用以及本方法的较大部分必须要在三间隔室单元中完成，但与直接中和法相比还具有某些优点。

具体应用的两极性膜的实例包括以下美国专利中所述的：美国专利第2,829,095号（Oda, et al. 涉及一般水分裂），美国专利第4,

024,043 号(叙述一种单膜片两性膜)和美国专利第4,116,889 号(描述一种铸塑两性膜且被最优先采用)。然而,可以使用能够把水分裂成氢离子和羟离子的任何装置;例如,具有水在其间受处理的间隔阴离子和阳离子膜。

所使用的有效阳离子膜在一定程度上可以是在它们使用时 pH 下具有低阻力的中等酸性(如含磷基)或者强酸性(如含磺基)阳离子选择性渗透膜。特别有效的阳离子膜是杜邦公司的 Nafion[®] 110 和 324 阳离子膜。较优先采用的阳离子膜的组成和结构由美国专利第4,738,764 号(Chlanda, et al. 且共同转让)揭示。

所用的有效的阴离子膜是一些强、中或弱碱性的阴离子膜。有效的膜均可从市场上买到,例如, Ionics, Inc., Watertown, Mass 生产的(以 Ionics 204 — U Z L — 386 阴离子膜销售),或者 Asahi Glass Co. 生产的(以商品名为 Selemion[®] AM V A A V, A S V 阴离子选择性渗透膜销售)。

以常规方式通过水分裂器的电流为由对本领域技术人员显而易见的设计工作特性规定的和(或)由常规试验确定的电压的直流电。优先采用的电流密度为每平方英尺25—300 安培(每平方厘米28—330 毫安);较优先采用的为每平方英尺50—150 安培(每平方厘米55—165 毫安)。根据某些具体的应用,可以采用较高或者较低的电流密度。

周期性地中断或者大大地减小电流,优先达0.5—5 分钟,较优先达1—3 分钟,则有助于降低两性膜的阳离子层的污损作用(即金属离子络合作用和金属氢氧化物沾污作用)。这种中断的其间的间隔和持续时间将取决于酸和金属的相对量和槽内的液体流量。有效的周期和间隔可由实验确定。为保持通过供料室的流量所需要的压力上的增高应当是一种迹象,表明应当产生电流中断并且不应当把电流增

大到正常，直到高压回复到正常水平为止。

在电渗析有关的方法中，一般来说，通过槽组的流速高于新鲜供料的输入速度。以循环的方式，用从循环贮器中得到的再循环供料使该槽组工作。以这种方式，人们可以确定并调节最终输入速度，以获得整个系统内所要求的组成变化，即使通过槽组的一个通道中的浓度变化可能是小的。向系统的每个循环回路供料和产物去除可连续地（稳态操作）或间断地（间歇操作）进行。

关于酸纯化，酸不一定要求以酸进行回收，但可以被转化成另外产物。例如，由 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 组成的液流可被用作进料，而酸产物流用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理，以产生相对无害的石膏废料。剩留的含Cr的已除去了酸的流的处理会产生较小体积的更有害的含Cr废料或者较简单地回收Cr。对中和酸有效的其他碱包括，但并不限于 NaOH 、 KOH 和 NH_4OH 。

以下实施例将具体地说明本发明的实践。这些实施例不应当被看作使本发明局限于小于被揭示的或者对本技术领域的技术人员已是显而易见的那些。

在实施例中，电流效率（ η ）由质量平衡来计算，即原料和（或）产物的 H^+ 含量的变化是从体积和浓度变化来确定。 H^+ 浓度由用标准 NaOH 溶液滴定到 $\text{pH}5$ 来测定。循环贮器按刻度标定，以便可读出体积。电流效率的计算公式为：

电流效率 = 产物中得到的或者自原料中失去的 H^+ 的摩尔 ÷

[槽的数目 × 电流（A） × 时间（秒） ÷ 96,500（Coul/mole）]

效率被报道为时间间隔的酸效率和从实验开始起算的累积效率

（Cumulative）。组电压为总的施加电势（用高阻抗电压计测量），包括电极反应所需的电势。金属浓度由原子吸收（AA）或者感应耦合等离子体（ICAP）光谱法测定。

实施例1

组装图5和图6中所示的电渗析组。该组由铂阳极、两性性膜、四组交替的阴离子交换和两性性膜以及不锈钢阴极组成，它们构成阳极室、四组交替间隔的产物和供料室以及阴极室。每个膜的面积为 23cm^2 ，呈正六角形，间隔空隙为 1.25mm 。按照美国专利第4,766,161号制备的两极性膜以它们的阴离子渗透面朝阳极进行定位。阴离子膜为Asahi Glass公司的Asahi Glass AAV。通过图6中未表示的泵，从含有1升0.5 M硫酸的贮器中供给阳极室和阴极室。参照图6，起始物料溶液（不纯酸）(50) 为251 毫升4.70 N硫酸，含有 Fe^{+3} 280ppm、 Mn^{+2} 290ppm和 Al^{+3} 3200ppm（这一种原料可代表耗尽Al的阴极化浴）。产物贮器（纯酸）(52) 装有250 毫升0.5 N硫酸。贮器中的溶液用泵 M_1 和 M_2 以 > 100 毫升/分的速度引入循环回路中且用 P_2 和 P_1 以大约500 毫升/分的速度经组的间隔室进行循环。使引入循环回路中的多余溶液返回贮器。通入2.5 A直流电，总共336.5 分钟，同时使溶液经槽循环。除了硫酸生产的电流效率之外，图7所示为试验过程中原料（ $C_F^H +$ ）和产物（ $C_P^H +$ ）中的酸浓度。最终产物为3.65 N硫酸，体积为263 毫升，含有Fe 1.3 毫克、Mn 1.3 毫克以及Al 6.7 毫克。最终供料溶液为0.56 N硫酸，体积为177 毫升，含有Fe 266ppm、Mn 309ppm以及Al 3285ppm。回收大约90% 的原先存在于原料中的酸，只有0.7%的Al 迁移到产物中。

实施例2

纯化硫酸除了原料装入315 毫升4.15 N硫酸，它含有 Cd^{+2} 42ppm、 Fe^{+3} 221ppm 和 Ca^{+2} 68ppm 以及产物装入301 毫升0.3 N硫酸之外，装置与实施例1 所用的相同。该原料可代表蓄电池酸回收的废产物。在通入2.0 A电流420 分钟之后，原料为233 毫升0.95 N硫酸，含有Cd 50ppm、Fe 299ppm和Ca 84ppm。产物为361 毫升3.47 N硫酸，

含有 Cd 1.4ppm, Fe 5.8ppm 和 Ca 4ppm。

对照实施例1

除了以按照美国专利第4,738,764 号制备的阳离子膜(电阻为3 欧姆·平方厘米)替代两性膜之外,使用一与实施例1 中所用的组相似的组,由此构成一种现有技术的常规电渗析装置。原料为170 毫升8.76N 硫酸,含有 Ca^{+2} 138ppm, Fe^{+3} 450ppm 和 Cd^{+2} 90ppm。通入2.5 A 电流430 分钟。最终原料溶液中的硫酸为0.82N。取出整个试验过程中的产物且用水以0.65至0.85毫升/分速度进行置换。取出溶液的分析结果示于表1。

表 1

时间 (分)	Fe (ppm)	Cd (ppm)	Ca (ppm)	H_2SO_4 (N)
185	35	7	22	3.52
275	43	12	30	3.60
340	58	19	46	3.58
380	70	27	63	3.08
410	85	33	75	3.34
平均	57	19	52	

由此可见,用现有技术方法产生的酸的纯度大约低10倍,即使杂质与酸之比是相似的。

实施例3—5

待纯化的不纯酸为1.26N HNO_3 , 含有 Al^{+3} 739ppm、 Fe^{+3} 900ppm、 Mg^{+2} 130ppm、 Ca^{+2} 420ppm、 Ni^{+2} 40ppm、 Mn^{+2} 34ppm、 Cu^{+2} 25ppm 和 Na 2600ppm。这种酸可能是来自铀提取过程中的废弃物。

实施例1

采用实施例1 的装置和方法处理不纯的 HNO_3 。将1 升0.5 N HNO_3 供给电极室。不纯的酸通过组循环的速度 < 300 毫升/ 分。表2 所列为在试验过程中测得的纯酸和不纯酸的浓度和体积以及近似的电流效率。最终纯酸产物中的杂质如下: Al^{+3} 9.0ppm、 Fe^{+3} 1.7ppm、 Mg^{+2} 0.2ppm、 Ca^{+2} 1.0ppm、 Ni^{+2} 0.7ppm、 Mn^{+2} 0.1ppm 和 Cu^{+2} 0.1ppm。

在试验之后, 为了检验膜而拆卸槽。阴离子膜 象新的一样。观察两极性膜, 其阴离子表面上有带红棕色的沉淀[可能为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$] 且延伸到槽。该沉淀粘附不牢且易溶于 HNO_3 。观察两极性膜没有因沉淀物而损伤。其结果示于表2。

表 2

纯酸

时间 (分)	[H^+] (m/ L)	Vobs (mL)	Vout (mL)	Acid ² Eff	Cum ³ Eta	组电压
0.0	20	250	0.0	—	—	—
21.0	.59	252	5.0	.872	.872	14.20
58.0	1.26	260	5.0	.791	.817	13.50
106.0	2.00	268	5.0	.716	.770	13.30
169.2	2.61	281	5.0	.527	.678	13.30
228.8	3.15	292	5.0	.537	.641	13.80
279.6	3.53	298	5.0	.473	.610	13.30

不纯酸

时间 (分)	[H^+] (m/ L)	Vobs (mL)	Vout (mL)	Acid ² Eff	Cum ³ Eta	组电压
0.0	1.26	1000	5.0	—	—	—
24.5	1.15	986	5.0	.880	.880	14.10

73.0	.95	963	5.0	.707	.761	13.40
108.5	.80	947	5.0	.691	.737	13.30
170.8	.55	922	5.0	.636	.700	13.30
230.6	.35	900	5.0	.509	.650	13.70
262.5	.20	884	5.0	.688	.655	14.40

1.取作分析

2.时间间隔电流效率

3.从试验开始起算的平均电流效率

实施例4

除了中断电流2 分钟，间隔半小时，以便有时间使在不纯酸室中可能已生成的沉淀重新溶解之外，重复实施例3 的试验。这类操作应当减少堵塞槽和最终损害两极性膜的可能性。

试验之后，打开槽检查。在不纯酸室中只有痕量沉淀。最终纯酸含有 Fe 2.4ppm、Ca 1.6ppm和 Al 1.7ppm。结果示于表3 。

表 3

纯酸

时间 (分)	[H ⁺] (m/ L)	V _{obs} (mL)	V _{out} (mL)	A _{oid} E f f	C _{um} E t a	组电压
0.0	.22	249	0.0	—	—	13.58
30.0	.80	259	5.0	.892	.892	15.43
60.0	1.32	263	5.0	.770	.829	14.81
90.0	1.76	266	5.0	.683	.779	14.66
120.0	2.15	269	5.0	.643	.744	14.66
150.0	2.50	271	5.0	.582	.711	14.73
180.0	2.86	275	5.0	.650	.701	14.85
215.0	3.17	276	5.0	.479	.664	15.20

240.0	3.40	277	5.0	.521	.649	15.53
272.0	3.65	279	5.0	.479	.629	16.50

不纯酸

时间 (分)	[H ⁺] (m/L)	V _{obs} (mL)	V _{out} (mL)	Acid Eff	Cum Eta
0.0	1.24	1004	0.0	—	—
31.6	1.10	988	5.0	.877	.877
61.0	.99	974	5.0	.640	.758
91.0	.85	959	5.0	.773	.763
121.0	.70	944	5.0	.805	.774
151.0	.60	930	5.0	.534	.725
181.0	.47	914	5.0	.671	.716
215.0	.39	900	5.0	.361	.659
241.0	.25	889	5.0	.784	.673
261.0	.20	882	5.0	.359	.648
272.0	.15	871	0.0	.654	.649

实施例5

除了这一次采用较快的不纯酸循环速度(> 500 毫升/分)之外, 以相同的方法, 采用与实施例3 相同的装置, 进行试验。试验结果示于表4。试验之后, 拆卸槽而检查膜。在槽中几乎没有沉淀, 无疑比实施例3 中所见的少得多。这证实了良好的流动对防止槽中沉淀的形成是重要的。

表 4

纯酸

时间 (分)	[H ⁺] (m/L)	V _{obs} (mL)	V _{out} (mL)	Acid Eff	Cum Eta	组电压
-----------	----------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------	------------	-----

0.0	.20	396	5.0	—	—	—
30.0	.60	399	1.0	.975	.975	16.40
60.0	.93	408	20.0	.754	.858	15.50
90.0	1.30	397	1.0	.832	.849	15.10
120.0	1.57	406	20.0	.657	.800	14.90
150.0	1.85	394	1.0	.654	.770	14.80
180.0	2.20	401	20.0	.837	.781	15.00
210.0	2.43	389	1.0	.568	.750	15.20
223.0	2.51	391	5.0	.492	.735	15.50

不纯酸

时间 (分)	[H ⁺] (m/L)	Vobs (mL)	Vout (mL)	Acid Eff	Cum Eta
0.0	1.25	1000	20.0	—	—
30.0	1.15	967	1.0	.633	.663
60.0	.95	954	10.0	1.097	.890
90.0	.80	931	1.0	.815	.864
120.0	.65	917	10.0	.793	.846
150.0	.54	894	1.0	.573	.790
180.0	.40	880	10.0	.698	.775
210.0	.25	857	1.0	.717	.766
220.0	.22	852	2.0	.359	.748
230.0	.20	850	0.0	1.139	.753

最终纯酸含有以下金属杂质：Na 90ppm、Fe 0.8ppm Ca 0.8ppm、Al 0.4ppm。提高通过不纯酸室的流速还可能起提高产物纯度的作用。

对照实施例2

采用对照实施例1 的现有技术装置从不锈钢废洗酸液中回收酸。废(不纯的)酸含有 0.41M Fe^{+3} (23,000ppm) 0.094M Ni^{+2} (5500ppm)和 0.84M Cr^{+3} (4400ppm)。此外,废液含有 2.33M F^- 和 1.2M NO_3^- 。差别之处在于酸洗液的 H^+ (游离酸)浓度为 1.87M 。把7500毫升废酸洗液供给不纯酸室且用 2.5 A 电流处理几天以上。每天,把1752毫升新鲜的 0.1N HNO_3 置入纯(产物)酸贮器中,第二天再去除。产物酸的分析结果和回收的游离酸百分比如下所示:

表 6

批号 #	时间 (小时)	HNO_3 moles / L	HF moles / L	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	% 回收 的游离酸
1	24.0	2.57	0.29	591	766	185	18
2	26.0	2.48	0.25	745	1063	276	39
3	24.4	2.38	0.25	865	1515	394	58
4	18.0	1.87	0.16	880	2049	495	72

虽然可使产物酸循环到酸洗作业,但它含有高含量的金属杂质。

实施例6

采用图5 和图6 中所示和在实施例1 中所述的装置处理从不锈钢酸洗作业中来的废液。废(不纯的)酸含有 0.32M Fe^{+3} (18,000ppm)、 0.072M Ni^{+2} (4200ppm)和 0.067M Cr^{+3} (3500ppm)。此外,废酸含有 0.22M K^+ 、 1.16M NO_3^- 和 1.76M F^- 。差别之处在于酸洗液的 H^+ (游离酸)浓度为 1.4M 。开始时,把1470毫升废酸洗液装入不纯酸贮器中,再把323 毫升 0.5M HNO_3 置于纯酸贮器内。开始试验时,纯酸含有大约 $\text{Fe } 12\text{ppm}$ 、 $\text{Ni } 12\text{ppm}$ 和 $\text{Cr } 3\text{ppm}$ 。槽通以 2.5 A 电流6 小时。以1 小时间隔时间,滴定10毫升所说的酸的试样。1 小时之后酸的摩尔浓度为 1.45M ,2小时为 2.1M

,3小时为2.75M,4小时为3.25M,5小时为3.73M。产物的最终体积为335 毫升和4.20N。它含有大约Fe 95ppm、Ni20ppm和Cr 9ppm。按纯酸产物的量计,78%的游离酸被回收。产物中金属杂质的量比对照实施例2 的约小20倍。两性性膜的阴离子表面被覆盖紧紧粘附的棕色沉淀物。据认为,经较长时间工作,这种沉淀物的积聚对两性性膜将会产生不可逆的损害。

实施例7

如图8 示意地所示组装装置。把1 升0.5 M KOH供给阳极液室和阴极液室。使906 毫升废酸洗液循环到以F表示的一些室中。废(不纯的)酸含有0.35M Fe^{+3} (19,500ppm)、0.079 M Ni^{+2} (4600ppm)和0.089 M Cr^{+3} (4600ppm)。此外,废酸含有0.25M K^+ 、1.18M NO_3^- 和1.88M F^- 。相差之处是酸洗液的 H^+ (游离酸)浓度为1.36M。把350 毫升0.5 M HNO_3 供给以A表示的一些室。把330 毫升0.49M HNO_3 ,含有Fe 1.7ppm、Cr 0.2ppm和Ni 0.2ppm,加到以P表示的一些室中。通入2.5 A电流4:0 小时。试验之后,从原料室F中回收得86%的游离酸,来自室P的溶液为3.00N HNO_3 和0.27N HF ,并且含有Fe 12.9ppm、Cr 0.5ppm和Ni 0.3ppm。通过在室A中处理溶液可以回收更多的纯酸。试验之后,在两性性膜的阴离子表面上没有沉淀物的痕迹。

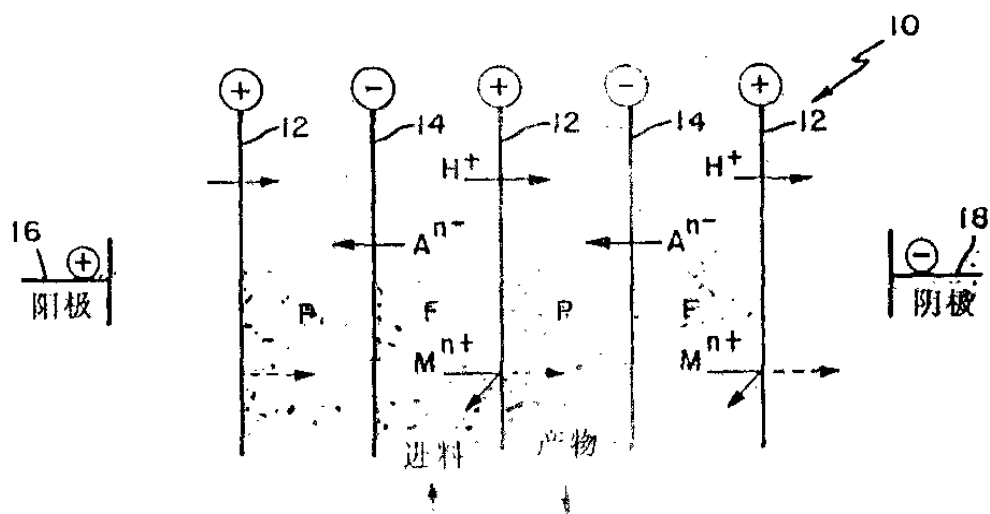


图 1 (现有技术)

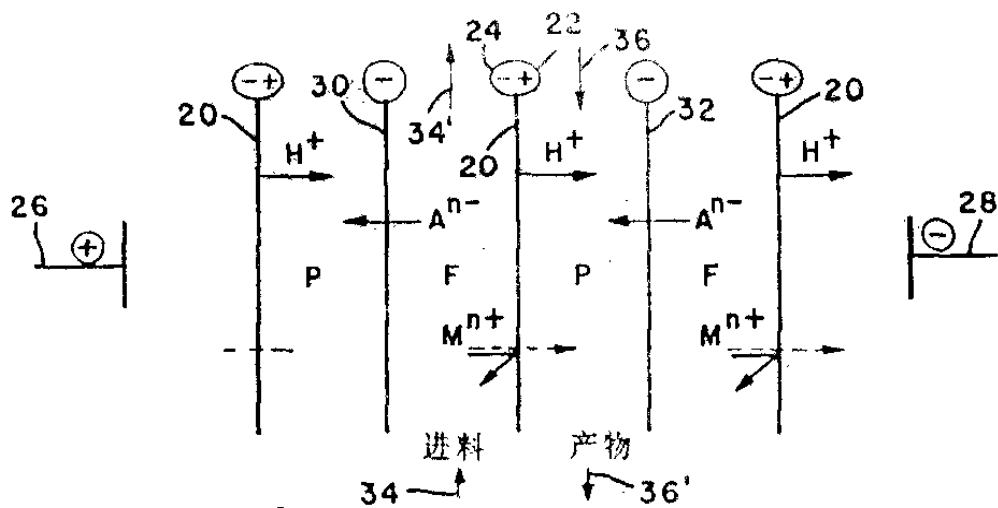


图 2

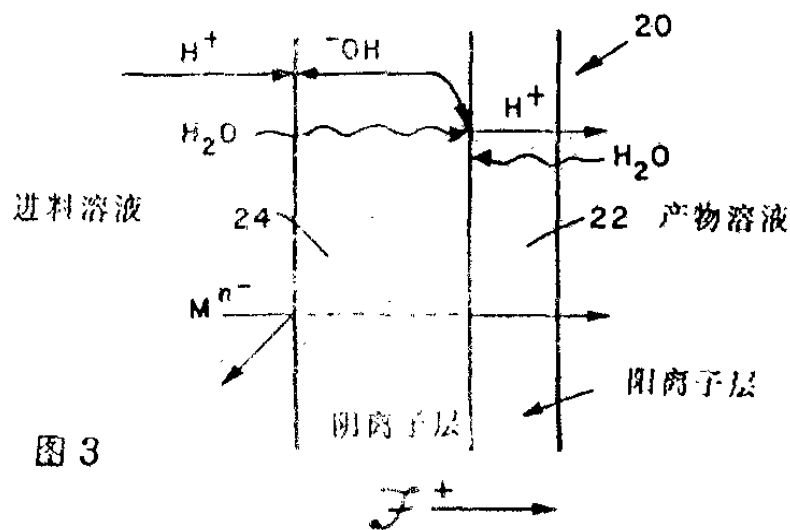


图 3

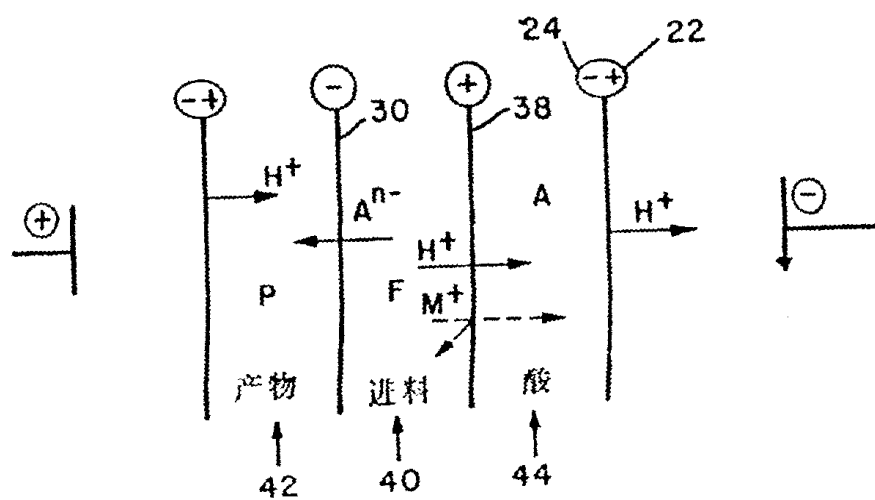


图 4

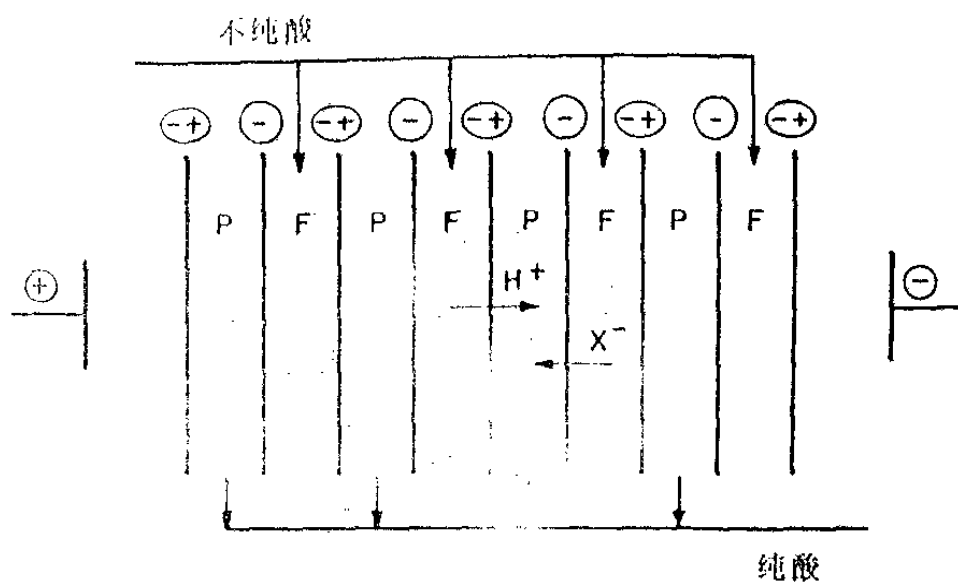


图 5

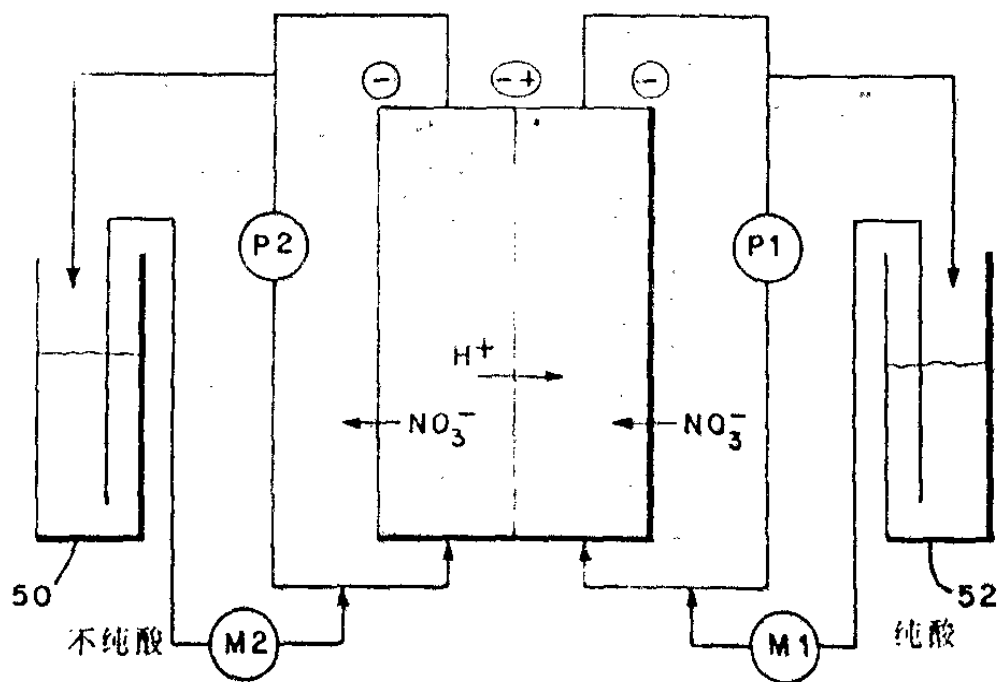


图 6

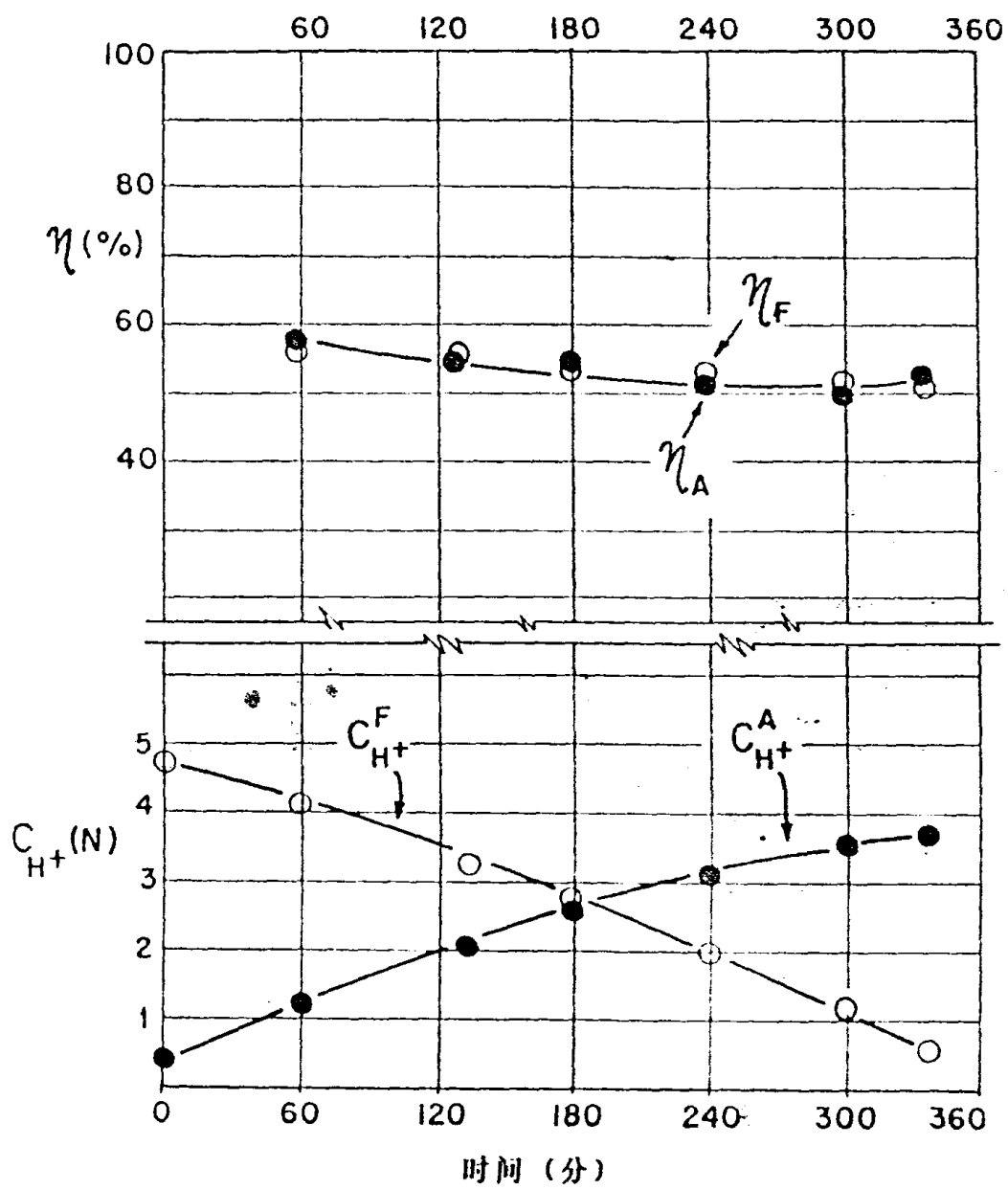
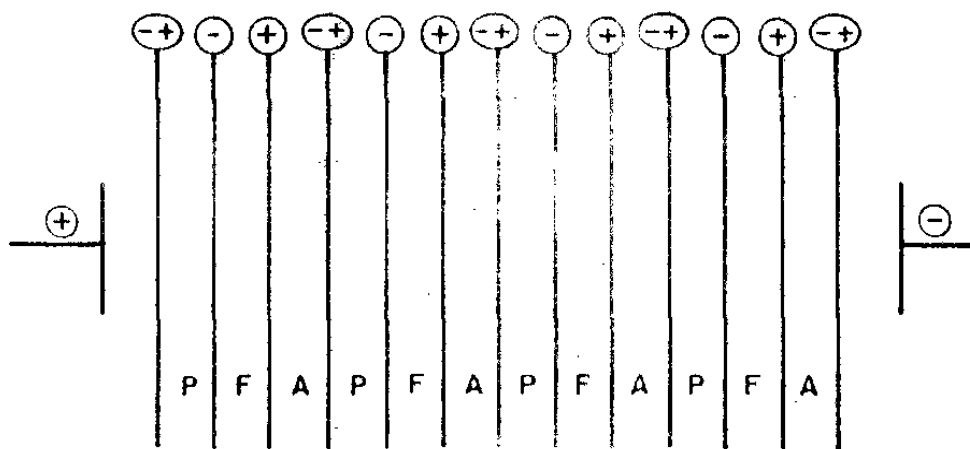


图 7



15 8

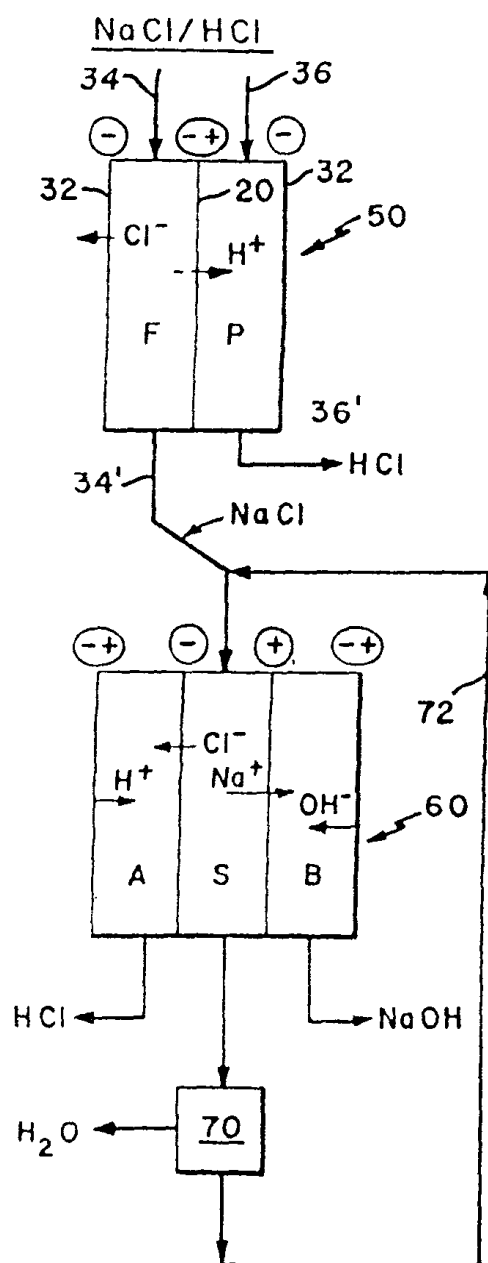


图 9

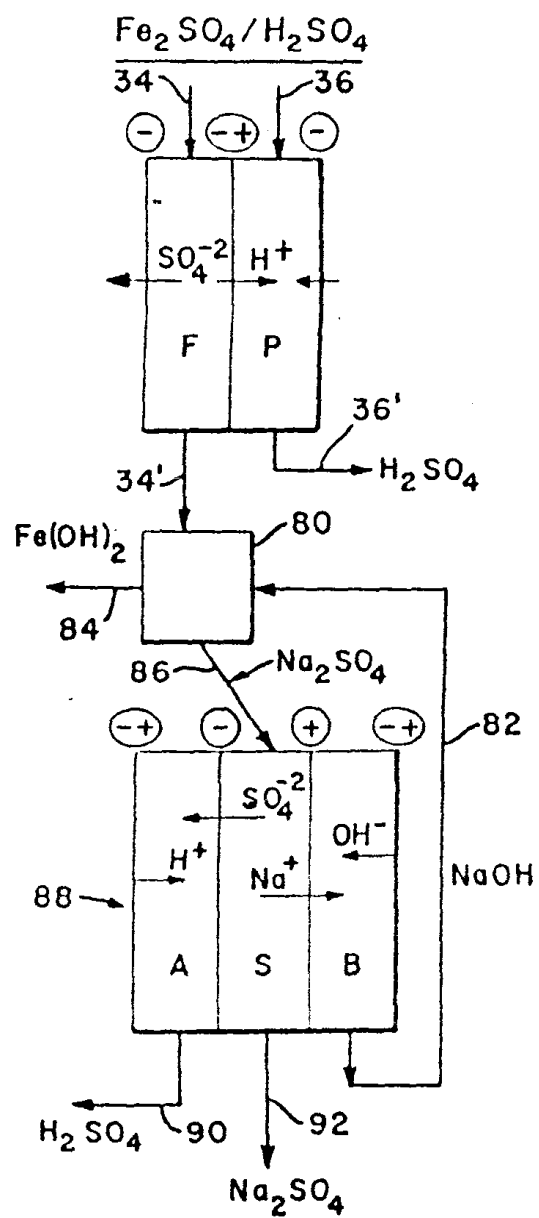


图 10