

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0330-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024040330

## 膜集成工艺在处理铝箔腐蚀废酸中的应用研究\*

张莉<sup>1,3</sup>, 姜玉峰<sup>2,3\*\*</sup>, 蓝靖<sup>4</sup>, 刘兆明<sup>2,3</sup>, 傅荣强<sup>3</sup>, 张治磊<sup>3</sup>, 张盼<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>潍坊职业学院化学工程学院, 潍坊 261108; <sup>2</sup>山东省海洋精细化工重点实验室, 潍坊 262737;  
<sup>3</sup>山东省荷电高分子膜材料重点实验室, 潍坊 261061; <sup>4</sup>青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071)

**摘要:** 作为影响电容器性能的关键材料, 化成箔在腐蚀工段会产生大量含有 $Al^{3+}$ 的硝酸废液, 直接排放会导致资源浪费和严重的环境污染。针对硝酸废液中 $Al^{3+}$ 回收率不高、残液体积大的问题, 采用多级“扩散渗析+电渗析”的离子膜集成工艺资源化回收铝箔腐蚀废酸液。研究了进水进料流量、实验时间对扩散渗析工段和电渗析工段中回收酸浓度、酸回收率和 $Al^{3+}$ 截留率的影响。实验证明, 在扩散渗析工段, 酸回收浓度和酸回收率随着进水进料流量增大而降低,  $Al^{3+}$ 截留率随着进水进料流量增大而提高; 在电渗析工段, 随着实验进行, 硝酸回收率迅速升高, 平均电流效率和 $Al^{3+}$ 截留率呈下降趋势。经过“扩散渗析+电渗析”多级处理工艺后, 99.2%的硝酸被回收利用, 83.6%的硝酸铝被截留作为副产品出售, 回收的低电导率淡化和蒸发水用于铝箔清洗工段、接收水, 实现了化成箔废液高效分离回收、工业水循环使用和含氮废水近零排放, 为膜集成工艺在铝箔化成废酸处理中的规模化应用奠定了基础。

**关键词:** 扩散渗析, 电渗析, 化成箔, 废酸, 零排放  
**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A

### 1 引言

近年来我国铝电解电容器需求量逐年增长<sup>[1]</sup>, 化成箔是影响铝电解电容器性能的关键材料。然而化成箔生产腐蚀工序中会产生大量强酸废液和含氮铝盐废水<sup>[2]</sup>, 如不妥当处理将会造成环境的严重污染和资源的极大浪费。尤其是在利用硝酸腐蚀铝箔工艺过程中, 产生的废酸总氮含量远超国家总氮废水排放标准, 需要处理达标后方可排放。目前, 常用石灰中和<sup>[3]</sup>、蒸发结晶<sup>[4]</sup>以及膜技术<sup>[5]</sup>等方法处理化成箔废酸。虽然其可以降低废液酸性, 但残留的大量 $NO_3^-$ 、 $Al^{3+}$ 易生成废渣造成二次污染; 同时存在设备投

资大、运行成本较高、资源浪费严重、总氮严重超标等缺点, 进一步增加了企业成本并产生了额外的环境风险, 给企业造成严重负担。铝箔废酸回收利用和“零排放”成为化成箔行业近年来的研究热点。

离子膜技术是一种新兴的物料分离技术<sup>[6-7]</sup>, 主要包括扩散渗析<sup>[8]</sup>、电渗析<sup>[9]</sup>、反渗透<sup>[10]</sup>技术, 具有处理废水效率高、对环境污染小、能源消耗少、分子级脱盐浓缩、操作过程简单方便、自动化程度高等优点, 可实现废水中有用资源的分离、浓缩和再利用<sup>[11]</sup>。其中, 扩散渗析技术利用阴离子交换膜对酸及其盐的选择透过性不同, 借助离子交换膜两侧溶液浓度差作

\* 收稿日期: 2024-03-30

基金项目: 国家重点研发计划 (基金号 2022YFB3085104); 山东省自然科学基金 (基金号 ZR2021MB140)。

作者简介: 张莉 (1980—), 博士研究生, 副教授。

\*\*通信作者: 姜玉峰, E-mail: yf\_lou@163.com。

引用本文: 张莉, 姜玉峰, 蓝靖, 刘兆明, 傅荣强, 张治磊, 张盼. 膜集成工艺在处理铝箔腐蚀废酸中的应用研究 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 330-338.

**Citation:** ZHANG Li, LOU Yu-feng, LAN Jing, LIU Zhao-ming, FU Rong-qiang, ZHANG Zhi-lei, ZHANG Pan. Application of Ion Exchange Membrane Integrated Technology in the Treatment of Waste Nitric Acid from Aluminum Foil Production [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 330-338.

为分离的驱动力,实现酸与盐的分离,具有耗能低、工艺简单、运行维护费用低的技术优势,是一种经济有效的酸回收方法。

近几年来作者利用扩散渗析技术对化成箔废酸中硫酸和磷酸的回收处理开展了一系列工作,取得了一些初步的研究成果<sup>[12]</sup>。实验结果表明,利用扩散渗析技术能够实现95%的硫酸回收利用,96%以上的金属离子被截留。张旭等<sup>[13]</sup>采用扩散渗析技术回收铝箔腐蚀废液中的硝酸,84.9%的酸被回收。但是实践表明,采用扩散渗析技术回收废酸的过程中,单位膜面积的处理量仍然偏低,当回收过程中酸浓度<50 g/L时,废酸回收率不再发生变化,还有5%~15%的游离酸残留在废盐液中,这意味着剩余废盐液的基本化学性质仍为强酸性,会给后续处理及周遭环境带来较大压力。因此有必要开发一种深度分离和高效回收工艺,以解决铝箔化成工业废水的处理问题。

基于扩散渗析技术的电渗析技术,是一种电场驱动的离子膜技术,利用离子交换膜的选择透过性分离不同带电物质,从而实现溶液的淡化、浓缩、精制或纯化。相较于传统的浓度差驱动膜技术,电渗析技术具有酸、金属离子分离效率高,回收的酸纯度高等优点,适用于低浓度废酸液的分离、浓缩和减量。Zhuang等<sup>[14]</sup>使用扩散渗析技术和双极膜电渗析技术耦合处理电极箔废酸( $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$ 混合废液),酸回

收率最高能够达到94.1%。上述研究表明采用电渗析技术回收废酸液中的游离酸是可行的。但是普通电渗析阳膜对氢离子和金属离子的分离度不高,导致回收酸中仍存在较高浓度的金属离子,影响回用酸的纯度。

新疆某化成箔企业在铝箔化成工艺中,产生了大量的化成箔废酸液,该废酸液中酸的浓度较低,而 $\text{Al}^{3+}$ 含量高,采用常规的处理方法,存在酸回收率较低、 $\text{Al}^{3+}$ 分离度不高、投资收益率较低等问题。本文设计了多级“扩散渗析+电渗析”组合工艺资源化铝箔废酸,利用扩散渗析技术截留率高、电渗析技术分离度高和浓缩倍率高的特点,分级对废酸和残液进行多次分离、提纯、浓缩。同时,实验中集成了自主开发的单价选择性阳离子交换膜,可以使得一价阳离子 $\text{H}^+$ 选择性透过,而拦截多价态的阳离子 $\text{Al}^{3+}$ ,实现对铝箔硝酸化成废液深度分离回收<sup>[15]</sup>,为铝箔废酸液处理提供了新的思路。

## 2 工艺流程

废酸来源于新疆某企业化成箔生产过程中的腐蚀工段,用硝酸处理铝箔表面形成的无色透明废酸液,废酸液中含有硝酸31.5 g/L、硝酸铝49.7 g/L,产生废水量为150 t/d。实验采用自制扩散渗析装置和电渗析装置,所用离子交换膜由山东天维膜技术有限公司生产,装置参数见表1~3。

表1 HKY-001型扩散渗析器参数.

Table 1 Parameters of HKY-001 diffusion dialyzer.

型号	阴膜型号	隔板外框	单片膜尺寸	膜片数量	单张膜面积	膜有效面积
HKY-001	TWDDA3S	200 mm×400 mm×1.1 mm	200 mm×400 mm	40张	0.05 m <sup>2</sup>	2 m <sup>2</sup>

表2 TWED-2-10S型单价选择性电渗析器参数.

Table 2 Parameters of TWED-2-10S mono valent selective electro dialyzer.

型号	阴膜型号	阳膜型号	膜尺寸	对数	总有效面积	极板电压
TWED-2-10S	TWEDA1R	TWEDC1S-1	10 mm×20 mm	10对	0.084 m <sup>2</sup>	4 V

表3 TWED-2-10型电渗析器参数.

Table 3 Parameters of TWED-2-10 electro dialyzer.

型号	阴膜型号	阳膜型号	膜尺寸	对数	总有效面积	极板电压
TWED-2-10	TWEDA1R	TWEDC1R	10 mm×20 mm	10对	0.084 m <sup>2</sup>	4 V

采用多级“扩散渗析+电渗析”组合工艺处理化成箔废酸,工艺流程如图1所示。化

成箔废酸液首先经过一级扩散渗析系统将废酸中的 $\text{Al}^{3+}$ 和强酸进行初步分离,得到的一

级回收液1返回化成箔工艺回用；然后一级扩散渗析残液1进入一级电渗析系统，进行金属离子和硝酸的继续分离，一级电渗析浓缩液1进入二级扩散渗析系统深度分离，回收一级扩散渗析残液中的游离酸；一级电渗析淡化液1进入二级电渗析系统进一步浓缩

淡化，得到二级电渗析高浓度硝酸铝浓缩液2和二级电渗析低电导率淡化液2，蒸发后得到高纯度硝酸铝产品直接出售，二级电渗析淡化液2作为扩散渗析接收水使用，一级扩散渗析回收液1和二级扩散渗析回收液2回到铝箔化成工艺过程中使用。

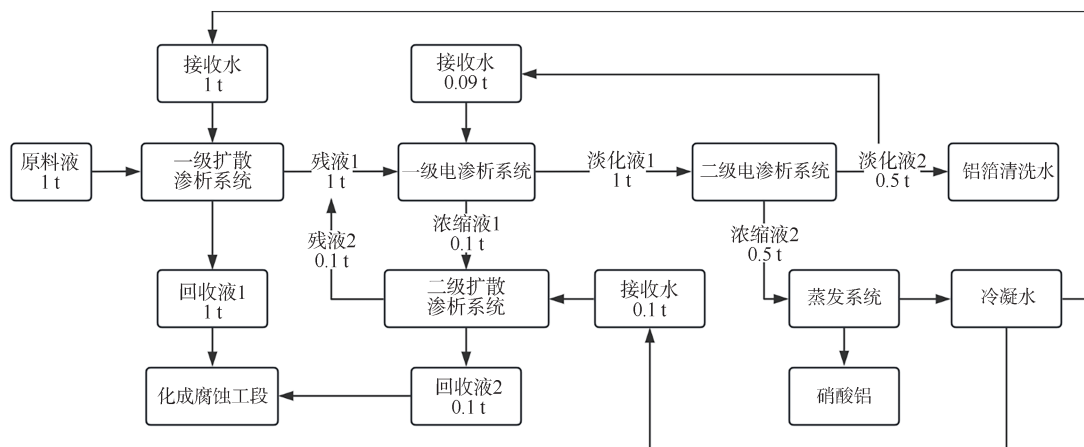


图1 工艺流程图和水量平衡图。

Figure 1 Process flow diagram and water balance diagram.

### 3 结果分析

#### 3.1 一级扩散渗析系统

将含硝酸 31.5 g/L、硝酸铝 49.7 g/L 的铝箔化成工艺废酸通入扩散渗析器的渗析室，同时将同体积接收水通入 HKY-001 型扩散渗析器的扩散室，扩散渗析阴膜型号为 TWDDA3S，保持废酸原料流量和进水流量比始终为 1:1，每隔一段时间进行取样分析，分别测定回收液和残液中金属离子浓度和酸浓度，当扩散渗析器出口溶液浓度基本保持不变时，视为扩散渗析过程达到稳定状态。流量分别设置为 12、15、20、22、25、30 mL/min，考察流量变化对实验结果的影响。所有测试均在室温下进行。

图2是不同进水进料流量下一级扩散渗析回收液和残液各性能参数变化情况。从图2(a)中可以得出，随着进水进料流量由 12 mL/min 增大到 22 mL/min，硝酸回收率由 92.4% 下降到 89.7%，总体呈缓慢下降的趋势。随着进水进料流量超过 22 mL/min 达到 30 mL/min，硝酸回收率由 89.7% 快速降低到 64.6%，回收液酸浓度由 30.5 g/L 降低到 18.6 g/L。随着进水进料流量由 12 mL/min 增大到 30 mL/min， $Al^{3+}$  截留率由

86.9% 上升到 92.7%，回收液中铝盐浓度从 6.5 g/L 降低到 3.6 g/L，降低了  $Al^{3+}$  浓度。由此可知，在本实验中，流量增大对硝酸回收率的影响大于其对  $Al^{3+}$  截留率的影响。

从图2(b)中可以得出，进水进料流量对回收液和残液中硝酸与硝酸铝质量比影响较大。残液中硝酸铝与硝酸的质量比随着进水进料流量的增大而减小，尤其是当流量 > 22 mL/min 时，残液中硝酸的质量占比迅速增大，分离效果变差。进水进料流量对回收液中硝酸与硝酸铝质量比影响较为复杂，当流量 < 20 mL/min 时，随着进水进料流量增加，回收液中硝酸质量占比迅速增大，分离效果越好；当流量 > 20 mL/min 时，回收液中硝酸与硝酸铝的质量比显著降低，说明分离效果变差。

图2(c)和图2(d)分别为回收液和残液中硝酸浓度以及铝盐浓度随进水进料流量变化情况。从图2(c)和图2(d)中可知，随着进水进料流量增大，残液中硝酸和铝盐浓度增大，回收液中硝酸和铝盐浓度降低。一方面，进水进料流量大，动态扩散过程中的传质边界层变小，使得离子迁移的传质阻力下降，有利于阴离子向回收液扩散<sup>[16]</sup>， $H^+$  水合半径小，迁移量大，回收

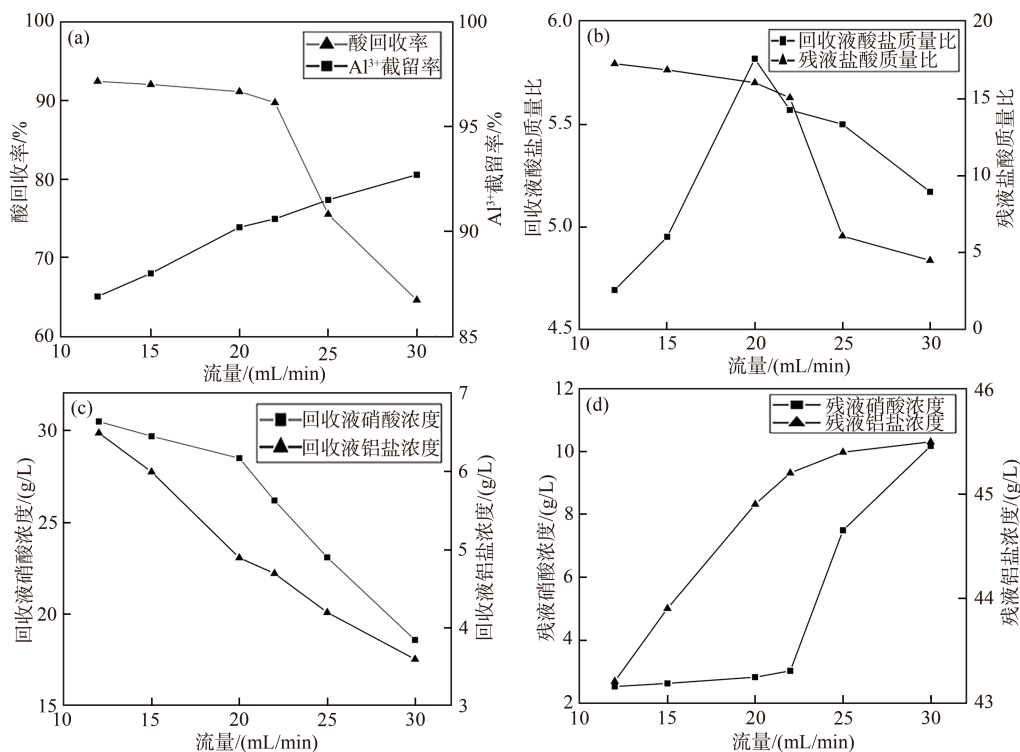


图2 (a) 不同流量下酸回收率和Al<sup>3+</sup>截留率; (b) 不同流量下回收液硝酸盐质量比和残液盐酸质量比; (c) 不同流量下回收液中硝酸浓度和铝盐浓度的变化; (d) 不同流量下残液中硝酸浓度和铝盐浓度的变化。

Figure 2 (a) Acid recovery rate and Al<sup>3+</sup> rejection rate at different flow rates; (b) Acid recovery ratio and nitric acid residue ratio at different flow rates; (c) The change of the concentration of nitric acid and aluminum salt in the recovery solution at different flow rates; (d) The change of the concentration of nitric acid and aluminum salt in the residual solution at different flow rates.

液中硝酸的质量比增大。另一方面,进水进料液流量增大,使得离子传质速率增大,酸性废水在扩散渗析中的传质时间变短,离子来不及达到平衡透过膜分离就流出实验装置,离子透过离子交换膜变得困难<sup>[17-18]</sup>,造成H<sup>+</sup>的迁移量逐渐减小,硝酸和铝盐分离效果变差,硝酸的回收率降低,回收液中硝酸的质量比减小,回收液中酸浓度和铝盐浓度都呈下降趋势,残液中剩余的硝酸和铝盐浓度都增大。

虽然进水进料流量减小可以提高酸的回收率、改善分离效果、增大回收液中酸和盐浓度,但也会降低扩散渗析技术在单位时间内的处理量。综合考虑硝酸回收率、Al<sup>3+</sup>截留率和设备处理能力等因素,本实验条件下选用进水进料流量为20 mL/min。

经一级扩散渗析处理后,得到含28.5 g/L硝酸、4.9 g/L硝酸铝的回收液1,以及含2.8 g/L硝酸、44.9 g/L硝酸铝的残液1,实现了91.1%硝酸的回收,截留了90.2%的硝酸铝。其中,回

收液1可直接用于前段化成箔腐蚀工段,残液1中仍有部分价值较高的硝酸和硝酸铝,进入下一阶段电渗析系统继续脱酸脱盐。

### 3.2 一级电渗析系统

室温下,将5 L一级扩散渗析残液1通入TWED-2-10S型电渗析器(参数见表2)的淡化室中,同时将0.5 L纯水作为接收水通入该电渗析器的浓缩室中,将1%的硝酸溶液0.5 L通入两侧极液室,开启各室循环泵,调节浓缩室和淡化室流量为4 L/min,两侧极液室流量为2 L/min,然后开启电源,调节限制电流3.3 A、限制电压14 V运行,记录初始的料液浓度、电流、电压等。设备运行60 min后,电流迅速降低,达到实验终点。一级电渗析运行过程中的各性能评价指标随反应时间的变化情况见图3。

由图3可知,随着实验进行,H<sup>+</sup>透过阳离子交换膜从淡室迁移到浓室,淡室中酸浓度下降,浓室中酸浓度增大。反应60 min后,淡室中酸浓度由2.8 g/L降低到0.5 g/L,浓室中酸浓度由

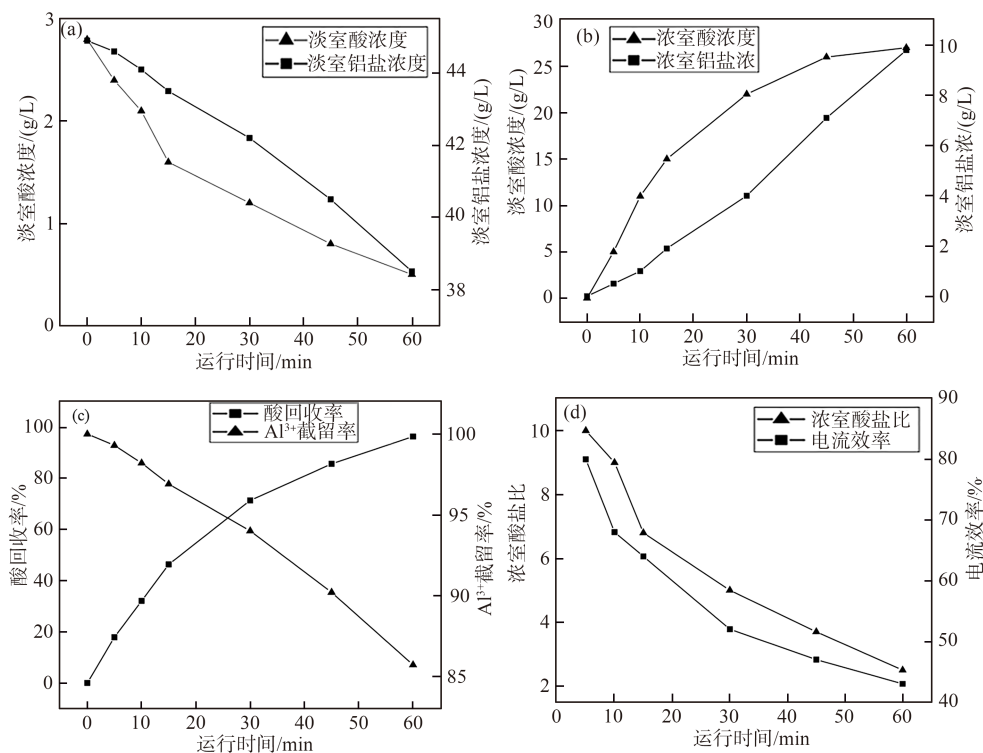


图3 (a) 淡室中酸浓度和碱浓度随时间变化; (b) 浓室中酸浓度和碱浓度随时间变化; (c) 酸回收率和  $\text{Al}^{3+}$  截留率随时间变化; (d) 浓室酸碱质量比和电流效率随时间变化。

Figure 3 (a) The concentration of acid and alkali in the chamber changes with time;(b) The concentration of acid and alkali in the chamber changes with time;(c) Acid recovery rate and  $\text{Al}^{3+}$  rejection rate change with time;(d) Acid-base mass ratio and current efficiency change with time.

0  $\text{g/L}$  增大到 27  $\text{g/L}$ , 硝酸回收率达到 96.4%。但是由于单价选择性阳离子交换膜的选择透过性, 离子半径较大的  $\text{Al}^{3+}$  不容易透过离子交换膜进入浓室。反应结束时, 淡室中  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的浓度仅由 44.9  $\text{g/L}$  下降到 38.5  $\text{g/L}$ , 85.7% 的高价  $\text{Al}^{3+}$  被截留在淡室, 从而实现酸和盐的分离<sup>[9]</sup>。

由图 3(d) 可知, 反应初期, 当淡室中酸浓度较高时, 由于膜的选择性,  $\text{H}^+$  的迁移速率明显高于  $\text{Al}^{3+}$  的,  $\text{H}^+$  顺利通过离子交换膜进入浓室, 而大多数  $\text{Al}^{3+}$  被截留在淡室, 当反应进行 5 min 时, 浓室中酸盐质量比为 10:1。随着反应进行, 淡室中  $\text{H}^+$  减少,  $\text{Al}^{3+}$  在淡室中占比较大, 在电场驱动力作用下,  $\text{Al}^{3+}$  截留率降低,  $\text{Al}^{3+}$  透过阳离子交换膜进入浓室, 浓室  $\text{Al}^{3+}$  浓度增大。因此, 随反应进行, 浓室酸盐质量比降低。当反应进行到 10、15、30、45、60 min 时, 浓室酸盐质量比分别为 9.0、6.8、5.0、3.7、2.5, 酸和盐的分离效率降低, 电渗析过程中电流效率降低到 43%。为防止回收液中的  $\text{Al}^{3+}$  含量过高, 影响分离效果, 60 min 后停止实验。

经一级电渗析处理后, 得到含 0.5  $\text{g/L}$  硝酸、38.5  $\text{g/L}$  硝酸铝的淡化液 1 以及含 27.0  $\text{g/L}$  硝酸、11.9  $\text{g/L}$  硝酸铝的浓缩液 1。为进一步回收酸和盐, 浓缩液 1 进入二级扩散渗析系统深度分离, 淡化液 1 进入二级电渗析系统进一步浓缩。

### 3.3 二级扩散渗析系统

将一级电渗析浓缩液 1 (含 27.0  $\text{g/L}$  硝酸、11.9  $\text{g/L}$  硝酸铝) 通入 HKY-001 型扩散渗析器的渗析室, 调节废酸流量和进水流量, 连续稳定运行后对回收液和残液进行取样分析, 分别检测  $\text{Al}^{3+}$  浓度和酸浓度。不同进水进料流量下二级扩散渗析运行情况见表 4。

从表 4 中可以得出, 进水进料流量增大可以提升设备的处理能力, 有利于  $\text{Al}^{3+}$  截留, 但硝酸回收率显著下降。综合考虑酸回收率、 $\text{Al}^{3+}$  截留率以及设备处理能力, 选择 15  $\text{mL/min}$  为最佳进水进料流量, 低于一级扩散渗析工段中 20  $\text{mL/min}$  的最佳进水进料流量。这是由于一级扩散渗析进料液浓度大, 当进水进料流量较大时, 硝酸回收率和  $\text{Al}^{3+}$  截留率保持在较高值。二

表4 二级扩散渗析运行数据.

Table 4 Secondary diffusion dialysis operation data.

进水进料流量 (mL/min)	回收液 HNO <sub>3</sub> 浓度(g/L)	回收液 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 浓度(g/L)	残液 HNO <sub>3</sub> 浓度(g/L)	残液 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 浓度(g/L)	HNO <sub>3</sub> 回收率 (%)	Al <sup>3+</sup> 截留率 (%)
12	25.1	2.9	2.0	9.1	92.6	75.8
15	23.8	2.7	2.3	9.3	91.2	77.5
20	20.1	2.4	3.1	9.5	86.6	79.8
22	19.5	2.3	3.8	9.6	83.7	80.7
25	16.5	2.1	6.5	9.7	71.7	82.2
30	12.6	1.9	10.2	10.1	55.3	84.2

级扩散渗析进料液浓度低, 系统中离子数量少, 进水进料流量对离子迁移速率和效率影响较大。实验证明, 适当降低进水进料流量, 有利于促进较低浓度料液中酸回收和多价离子的分离。

系统稳定连续运行后, 得到含 2.3 g/L 硝酸、9.3 g/L 硝酸铝的二级扩散渗析残液 2。为进一步提高资源利用效率, 将残液 2 与一级扩散渗析残液 1 形成混合液, 继续进入一级电渗析系统深度分离, 最终得到含 23.8 g/L 硝酸、2.7 g/L 硝酸铝的回收液 2, 其含有较高浓度的硝酸, 可直接回用于前段化成箔腐蚀工段, 节约了本工段硝酸的购置费用。

### 3.4 二级电渗析系统

一级电渗析工艺过程中产生了含 0.5 g/L 硝

酸、38.5 g/L 硝酸铝的淡化液 1, 直接排放会污染环境, 且造成资源浪费。工业中一般采用蒸发方法回收硝酸铝, 由于淡化液中硝酸铝浓度较低, 因此需要将淡化液进行浓缩减量, 以减小蒸发体积、降低蒸发费用。

将 4 L 一级电渗析系统淡化液通入 TWED-2-10 型二级电渗析器体积比为 3:1 的淡化室和浓缩室, 将 1% 的硝酸溶液 0.5 L 通入两侧极液室, 开启各室循环泵, 调节浓缩室和淡化室流量为 4 L/min, 两侧极液室流量为 2 L/min, 然后开启电源, 限制电压 14 V 运行, 记录初始的料液体积、浓度、电流、电压等数据。设备运行 40 min 后, 电流接近 0, 达到实验终点。不同运行时间下二级电渗析运行数据见表 5。

表5 二级电渗析运行数据.

Table 5 Secondary electro dialysis operation data.

运行时间 (min)	电流(A)	电压(V)	浓缩室酸 浓度(g/L)	淡化室酸 浓度(g/L)	电流效率 (%)	浓缩室 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 浓度(g/L)	淡化室 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 浓度(g/L)
0	3.0	14.0	0.5	0.50	0	38.5	38.5
5	2.6	14.0	0.6	0.40	87	49.2	29.9
10	2.1	14.0	0.7	0.30	89	58.6	21.2
15	1.5	14.0	0.8	0.20	89	65.5	14.6
20	1.0	14.0	0.9	0.10	88	69.8	8.8
30	0.5	14.0	0.9	0.10	83	73.6	4.2
40	0.1	14.0	1.0	0.05	84	76.1	1.0

反应进行到 40 min 时, 系统电流从 3.0 A 降到 0.1 A, 淡化室中硝酸浓度降到 0.05 g/L, 硝酸铝浓度下降到 1.0 g/L, 二级电渗析淡化液 2 的电导率为 970  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , 淡化室内的硝酸和硝酸铝含量非常低, 当淡化液 2 达到铝箔清洗水回用标准时, 终止实验; 同时二级电渗析浓缩室得到含 1.0 g/L 硝酸、76.1 g/L 硝酸铝的二级电渗析浓缩

液 2, 其中硝酸铝含量较高, 可直接进入蒸发系统得到硝酸铝, 作为副产品出售。

从表 5 中数据可知, 二级电渗析过程中 Al<sup>3+</sup> 浓度较高, 电流效率一直保持在 80% 以上, 说明二级电渗析过程浓缩效果较好, 可以将硝酸铝溶液进一步浓缩, 其浓度由 38.5 g/L 浓缩到 76.1 g/L, 浓度浓缩约 1 倍。在后续硝酸铝溶液

蒸发过程中,蒸发量只有原来的1/2,大大减少了蒸发过程中的能源成本。

## 4 组合工艺的优化

化成箔生产废酸料液经多级“扩散渗析+电渗析”工艺处理后,工程运行数据如表6所示。综上可知,化成箔废酸经一级扩散渗析后,原料液中91.1%的硝酸被回收、90.2%的硝酸铝被截留。这段工艺中得到含28.5 g/L硝酸、4.9 g/L硝酸铝的回收液1,可直接用于前段化成箔腐蚀工段。同时获得含2.8 g/L硝酸、44.9 g/L硝酸铝的残液1,进入下一阶段电渗析系统继续脱酸;在一级电渗析工段,一级扩散渗析残液中96.7%的硝酸被浓缩和85.7%的硝酸铝被截留,得到含0.5 g/L硝酸、38.5 g/L硝酸铝的淡化液1和含

27 g/L硝酸、11.9 g/L硝酸铝的浓缩液1。其中,浓缩液1进入二级扩散渗析系统深度分离,淡化液1进入二级电渗析系统进一步浓缩;经二级扩散渗析后,浓缩液1中的92.3%硝酸被回收、80.7%硝酸铝被截留,得到含2.3 g/L硝酸、9.3 g/L硝酸铝的二级扩散渗析残液2。残液2与一级扩散渗析残液1形成混合液,然后进入一级电渗析系统继续深度分离。同时得到含23.8 g/L硝酸、2.7 g/L硝酸铝的回收液2,可直接用于前段化成箔腐蚀工段;二级电渗析工段可将淡化液1中的硝酸铝溶液由38.5 g/L浓缩到76.1 g/L的浓缩液2,将其直接通入蒸发系统制得高纯硝酸铝产品,作为副产品出售;同时得到含0.05 g/L硝酸与1.00 g/L硝酸铝的淡化液2,可作为铝箔清洗水回用。

表6 各单元处理效果分析。

Table 6 Analysis of processing effects of each unit.

工艺单元	项目	HNO <sub>3</sub> 浓度(g/L)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 浓度(g/L)	去向	HNO <sub>3</sub> 回收率(%)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 截留率(%)
化成箔废酸	原料液	31.50	49.7	一级扩散渗析	-	-
一级扩散渗析	回收液1	28.50	4.9	化成箔腐蚀工段	91.1	90.2
	残液1	2.80	44.9	一级电渗析		
一级电渗析	淡化液1	0.50	38.5	二级电渗析	96.7	85.7
	浓缩液2	27.00	11.9	二级扩散渗析		
二级扩散渗析	回收液2	22.50	2.3	化成箔腐蚀工段	92.3	80.7
	残液2	3.80	9.6	一级电渗析		
二级电渗析	淡化液2	0.01	1.0	铝箔清洗水	-	-
	浓缩液2	1.00	76.1	蒸发系统		

铝箔腐蚀废酸液经多级“扩散渗析+电渗析”工艺处理后,99.2%的硝酸被回用于化成箔腐蚀工段,硝酸铝的总截留率达到83.6%,可作为副产品售出,蒸发水和淡化水可回到清洗工段重复使用。

## 5 结论

采用离子交换膜集成技术处理化成箔废酸液,经二级扩散渗析和二级电渗析分离与浓缩,

硝酸回收率达99.2%,硝酸铝截留率达83.6%。选择合适的进水进料流量和反应终止时间,结合蒸发工艺,得到的高纯硝酸铝可作为副产品出售,含23.8 g/L硝酸的回收液回到化成箔腐蚀工段使用,蒸发水和淡化水回到清洗工段重复使用。相较于传统蒸发法和中和法处理化成箔废酸液,膜集成工艺避免了废渣固废的产生,对环境无污染。这为铝箔硝酸化成废酸的资源化利用和近“零”排放提供了新思路。

## 参考文献

- 1 谢悦,沈梓涵,章玫婷.国内铝电解电容器用阳极箔的研究进展[J].电镀与涂饰,2021,40(17):1348-1351.
- 2 Wiersma B J, Hebert K R. Observations of the early stages of the pitting corrosion of aluminum [J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138(1): 48-54.

- 3 Zhang X, Li C, Wang X. Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: an integration of diffusion dialysis and conventional electro dialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012(409/410): 257-263.
- 4 Harada Y, Yamazaki K, Nikawa M. *Method for processing of waste hydrochloric acid: JP 2000282272* [P]. 2000.
- 5 Xu J, Fu D F, Lu S G. The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 69: 168-173.
- 6 Zhang X, Wang X L, Li C R. A preliminary study on electrically assisted diffusion dialysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014 (122): 331-340.
- 7 Luo J, Wu C M, Xu T W. Diffusion dialysis-concept, principle and applications [J]. *J Membr Sci*, 2011, 366: 1-16.
- 8 张莉, 樊文豪, 高帆. 膜分离技术在工业废水资源化利用中的研究进展 [J]. *化工管理*, 2021(6): 35-37.
- 9 李双全, 马晓鸥, 杨金庸. 电渗析法去除电镀镍回收液中的有机物 [J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(7): 50-52.
- 10 段锋, 董卫果, 田陆峰. 反渗透浓水中难降解有机物的去除技术研究进展 [J]. *工业水处理*, 2017, 37(1): 22-26.
- 11 Białas W, Stangierski J, Konieczny P. Protein and water recovery from poultry processing wastewater integrating microfiltration, ultrafiltration and vacuum membrane distillation [J]. *Int J Environ Sci Tech*, 2015, 12(6): 1875-1888.
- 12 连文玉, 李晓玉, 刘兆明. 扩散渗析法回收化成箔酸性废液中的硫酸和磷酸 [J]. *山东化工*, 2019(19): 240-242.
- 13 张旭, 王晓林, 吕燕. 扩散渗析法回收铝箔腐蚀废液中硝酸 [J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(3): 85-88.
- 14 Zhuang J, Chen Q, Wang S. Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: coupling of diffusion dialysis and electro dialysis with bipolar membranes [J]. *J Membr Sci*, 2013, 432: 90-96.
- 15 李福勤, 朱敏, 张引弓. 单价选择性电渗析对高盐废水一/二价阴离子的分离 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(9): 56-59.
- 16 周越, 陈乾, 葛亮. 扩散渗析法回收钢铁酸洗废液中盐酸 [J]. *离子交换与吸附*, 2023, 39(5): 409-418.
- 17 An W, Zhao J, Lu J G. Zero-liquid discharge technologies for desulfurization wastewater: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115953.
- 18 赵宗良, 郭红霞, 林育群. 高浓度硝酸溶液的扩散渗析过程研究 [J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(1): 110-114.
- 19 Liao J, Chen Q, Pan N. Amphoteric blend ion-exchange membranes for separating monovalent and bivalent anions in electro dialysis [J]. *Separation and Purification Technology* 2020, 242: 116793.

## Technology and Application

# Application of Ion Exchange Membrane Integrated Technology in the Treatment of Waste Nitric Acid from Aluminum Foil Production

ZHANG Li<sup>1,3</sup>, LOU Yu-feng<sup>2,3\*</sup>, LAN Jing<sup>4</sup>, LIU Zhao-ming<sup>2,3</sup>, FU Rong-qiang<sup>3</sup>, ZHANG Zhi-lei<sup>3</sup>, ZHANG Pan<sup>3</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Weifang Vocational College, Weifang 261108, China;

2. Key Laboratory of Marine Fine Chemicals of Shandong Province, Weifang 262737, China;

3. Key Laboratory of Charged Polymeric Membrane Materials, Weifang 261061, China;

4. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract** Formed foil is the primary raw material for aluminum electrolytic capacitors. During the forming process of aluminum foil, a large amount of etching wastewater containing nitric acid and  $\text{Al}^{3+}$  is generated. This wastewater discharge results in, the release of nitrate into sewage disposal systems, leading to serious environmental pollution. To address the challenges posed by low recovery rates and large volumes of etching wastewater, a project was undertaken to achieve zero discharge and cyclic utilization of nitrates from aluminum foil etching wastewater, employing a combination of multiple diffusion dialysis and electro dialysis. The project investigated the effects of flow rate and reaction time on the recovered acid concentration, acid recovery ratio, and  $\text{Al}^{3+}$  rejection ratio. The results revealed that in the process of diffusion dialysis, the recovered acid concentration and acid recovery ratio decreased with an increase in flow rate, while the  $\text{Al}^{3+}$  concentration increased. Conversely, in the process of electro dialysis, an increase in reaction time led to higher acid recovery ratios, reduced  $\text{Al}^{3+}$  rejection coefficients, and improved average current efficiency. As a result of these processes, 99.2% of the  $\text{HNO}_3$  was reused in the production

of aluminum foil, while 83.6% of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  was obtained as a by-product. Moreover, desalinated water from electrodialysis was recycled as cleaning water and receiving water in the purification process. This innovative approach not only offers a solution for achieving zero discharge of aluminum foil etching wastewater but also pave the way for the widespread implementation of membrane-integrated processes in the treatment of such wastewater on a large scale.

**Keywords** Diffusion dialysis, Electrodialysis, Aluminum foil, Waste acid, Zero discharge

---

\* **Corresponding author:** LOU Yu-feng, E-mail: yf\_lou@163.com.