



Experimental and model analysis of hydrochloric acid recovery by dynamic diffusion dialysis

Shuai SUN^{1,2,3}, Hongqian SUN^{2,3}, Jing SONG^{2,3*}, Jingkui QU^{2,3}, Yong WANG^{2,3}, Tao QI^{2,3*}

1. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

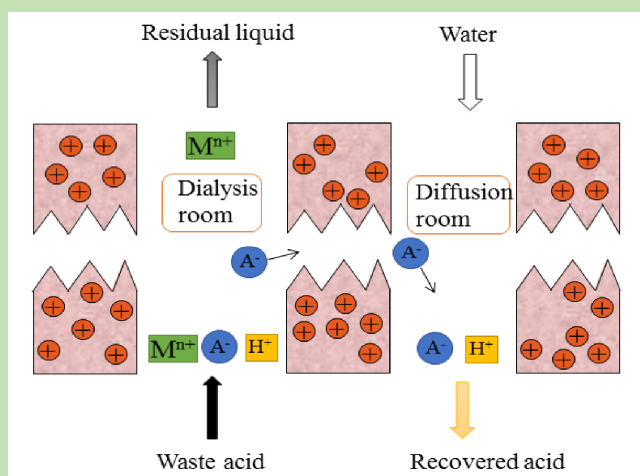
2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: In recent years, membrane separation technology has become the focus of industrial waste acid treatment and recovery with many advantages. As a kind of environmentally friendly membrane separation technology, diffusion dialysis is widely used in the field of waste acid. The experiment was carried out with 0.5~5 mol/L hydrochloric acid as raw material. Besides, the effects of operating parameters such as the flow rate of feed acid (6~20 mL/min) and flow ratio of water and acid (0.6~1.4) were examined. The transport of hydrochloric acids through anion-exchange membrane DF-120 in a counter-current continuous dialyzer was investigated in detail. The important parameter, permeability coefficient of the membrane, was optimized by polynomial fitting. A simpler mathematical model of lumped parameters established, which could predict the hydrochloric acid recovery rate during the diffusion dialysis process. These obtained points were investigated to verify the mathematical model and it was proved excellent. The model was used for predictions under more detailed experimental operating conditions. It also provided reference methods and arguments for actual industrial production.

The important parameter, permeability coefficient of the membrane, was optimized by polynomial fitting. A simpler mathematical model of lumped parameters established, which could predict the hydrochloric acid recovery rate during the diffusion dialysis process. These obtained points were investigated to verify the mathematical model and it was proved excellent. The model was used for predictions under more detailed experimental operating conditions. It also provided reference methods and arguments for actual industrial production.

Key words: diffusion dialysis; acid recovery; anion-exchange membrane; hydrochloric acid; permeability coefficient



收稿: 2020-02-19, 修回: 2020-03-28, 网络发表: 2020-04-27, Received: 2020-02-19, Revised: 2020-03-28, Published online: 2020-04-27

基金项目: 中科院重点部署项目(编号: ZDRW-ZS-2018-1); 中科院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-JSC021); 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 51704270); 国家重点研发计划(编号: 2019YFC1907700)

作者简介: 孙帅(1994-), 男, 山东省聊城市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, E-mail: shsun@ipe.ac.cn; 通讯联系人, 宋静, E-mail: jsong@ipe.ac.cn; 齐涛, E-mail: tqgreen@ipe.ac.cn.

引用格式: 孙帅, 孙宏骞, 宋静, 等. 动态扩散渗析法回收盐酸的实验与模型分析. 过程工程学报, 2021, 21(1): 57-63.

Sun S, Sun H Q, Song J, et al. Experimental and model analysis of hydrochloric acid recovery by dynamic diffusion dialysis (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(1): 57-63, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220052.

动态扩散渗析法回收盐酸的实验与模型分析

孙 帅^{1,2,3}, 孙宏骞^{2,3}, 宋 静^{2,3*}, 曲景奎^{2,3}, 王 勇^{2,3}, 齐 涛^{2,3*}

1. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

摘 要: 近些年来, 工业废酸的处理和回收逐渐成为困扰研究者的难题, 膜分离技术以诸多优势成为研究重点。扩散渗析作为一种低能环保的膜分离技术, 在废酸回收领域运用广泛, 酸回收率一直是扩散渗析过程的重要指标。本工作以 0.5~5 mol/L 盐酸为原料进行动态扩散渗析实验, 考察进料酸浓度、进料流量(6~20 mL/min)、水酸流量比(0.6~1.4)等操作参数对酸回收率的影响。通过无因次方法, 针对特定的 DF-120 膜建立盐酸浓度和膜内渗透系数的经验公式, 简化传质模拟, 最终得到可以预测扩散渗析过程盐酸回收率的参数模型。对实验数据点进行分析, 验证了数学模型的准确性。该模型也被用于更详细的实验操作条件下的预测, 为实际工业生产提供了参考方法和理论依据。

关键词: 扩散渗析; 酸回收; 阴离子交换膜; 盐酸; 渗透系数

中图分类号: TF813 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2021)01-0057-07

1 前 言

近年来, 在钢铁生产、钛材加工、钨矿工业、稀土工业等相关行业的生产过程中, 常需根据具体的应用环境使用到特定的无机强酸, 因此会产生不同类别的废酸液, 处理不当不仅会造成废渣堆积等环境问题, 还会造成严重的资源浪费^[1-4]。在能源日益短缺的今天, 扩散渗析技术凭借低能耗、高效率、可持续、设备结构简单等优点在废酸分离中发挥着越来越重要的作用^[5-7]。其分离原理是将阴离子扩散渗析膜置于两种组成相同但浓度不同的溶液之间, 则发生膜内传质^[8,9]。阴离子膜的高分子骨架固定基团带正电荷, 能使阴离子选择性透过并阻挡阳离子。氢离子没有被有效排斥, 而是与阴离子一起透过膜以实现电荷守恒, 因为氢离子足够小, 且其在水溶液及膜相中的迁移率均很高, 这有助于分离无机酸及其与盐的混合物^[10,11]。

在以扩散渗析法分离工业废酸的过程中, 常需进行大量实验得到酸回收的规律^[12]。因此, 为了更快速准确地研究酸回收过程, 很多研究者在扩散渗析理论和实验方面做了大量研究。Palatý 团队以间歇与连续扩散渗析相结合的方式, 研究了 $\text{HCl}+\text{ZnCl}_2$, $\text{HCl}+\text{FeCl}_3$, $\text{HCl}+\text{NiCl}_2$ 等氯化介质体系下的传质过程^[13-16], 并建立了相应的扩散渗析模型, 可准确表示扩散渗析过程, 但所用参数较多, 计算过程较复杂。经研究发现, 盐酸盐的加入会促进盐酸中 HCl 传递, 使扩散液侧的 HCl 浓

度增大, 进而增大 HCl 的渗析系数。此外, 金属离子相互之间的影响也有相关研究, 如 Wei 等^[17]在 $\text{FeSO}_4+\text{VOSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中发现, VO^{2+} 的半径大于 Fe^{2+} , 因此前者的截留率略高于 Fe^{2+} 。Gueccia 等^[18]采用间歇扩散渗析实验装置, 对酸洗液中盐酸进行了回收, 测定了盐酸、亚铁离子和水通量的变化, 建立了具有时间和空间分布参数结构的综合数学模型, 并用充分的实验数据进行验证。研究发现, 膜内渗透系数仅受到膜种类及酸浓度的影响。此外, 扩散渗析处理单一盐酸体系的实验研究亦有相关报道, Kang 等^[19]建立了离子交换膜(NEOSEPTA®-AFN)用于盐酸回收的扩散渗析在不同操作参数下的集总参数模型, 可用于单一盐酸体系下酸回收率的预测, 但模型与计算过程仍较复杂, 且仅针对低酸度体系(3 mol/L 以下)。Zhang 等^[20]对扩散渗析过程的水渗透现象进行了详细研究, 推导了以化学势差为驱动力的传质方程, 且重点研究了渗透液体积随时间的变化情况。然而, 以上研究的理论模型均借助间歇式扩散渗析而建立, 由于水力学条件的不同, 间歇搅拌渗析器的传质状况不能反映连续运行渗析器的传质状况^[21], 间歇式与连续扩散渗析相结合的模型可以准确表示扩散渗析过程, 但计算过程较繁琐, 不能简便快速地得到酸回收率等数据。

扩散渗析过程中的酸回收率受平衡浓度、水力学条件和操作方式等因素的影响^[22]。模型建立过程中, 膜内渗透系数是一个只与膜种类和进料酸度有关的重要参

数^[18]。因此，本工作以 0.5~5 mol/L 盐酸作为原料，采用动态扩散渗析法进行实验，研究进料酸浓度、进料流量、水酸流量比等工艺参数对扩散渗析过程的影响。通过无因次方法，针对特定的 DF-120 膜建立盐酸浓度和膜内渗透系数的经验公式，简化传质模拟，提出了预测盐酸回收率的经验模型，并优化整体工艺参数，简化现有扩散渗析模型，以期为实际工业回收酸的过程提供参考。

2 实 验

2.1 材料

本研究使用的 DF-120 阴离子扩散渗析膜由山东天维膜技术有限公司提供，膜性能见表 1，该膜具有较高的酸透过性、盐截留率、机械强度及较好的化学稳定性。扩散渗析实验的盐酸溶液在实验室中由 37% HCl 溶液制备，NaOH(纯度≥99.5%)用于 HCl 滴定，整个过程均使用去离子水。所有实验均在室温下进行。

表 1 DF-120 型阴离子交换膜的性能

Item	Specification
Water content/%	42.34
Thickness/mm	0.34
Burst strength/MPa	>0.9
Stability (pH)	<9
Ion exchange capacity/(mol/kg)	1.8
Weight per unit area/(mg/cm ²)	8~12
Moisture content/%	40~70

2.2 扩散渗析实验装置及实验方案

实验装置如图 1 所示。山东天维膜技术有限公司提供的模块为 TWDD-8-40A 板框扩散渗析模块，由 39 片阴离子交换膜组成，有效面积约为 0.0623 m²(长 0.35 m×宽 0.178 m)。BT-100S 蠕动泵取自保定兰格恒流泵有限公司。

实验开始时，盐酸和去离子水(各 1.4 L)分别通过蠕动泵由进水口和进料口注入设备。系统平衡约需 2 h。实验过程中应保持两个出口高度相同，以确保两个出口的压力相同。开启两进口控制阀，调节进料流量，设备正常连续运行，酸和水在装置中呈逆流接触。每隔 1 h 从两出口采集样品进行酸浓度测定，直至两出口浓度均与上一次测定数值相同，分别记作回收酸和残液浓度值，单次实验完成^[15]。每次实验结束后，用去离子水润洗设备，直至两出口溶液均呈中性，并保持设备充满水的状态，以防空气进入。盐酸的浓度范围为 0.5~5 mol/L，酸流量(Q_F)为 6~20 mL/min，水流量与盐酸流量比

(Q_W/Q_F)为 0.6~1.4。用氢氧化钠标准溶液进行酸碱滴定，测定盐酸浓度。

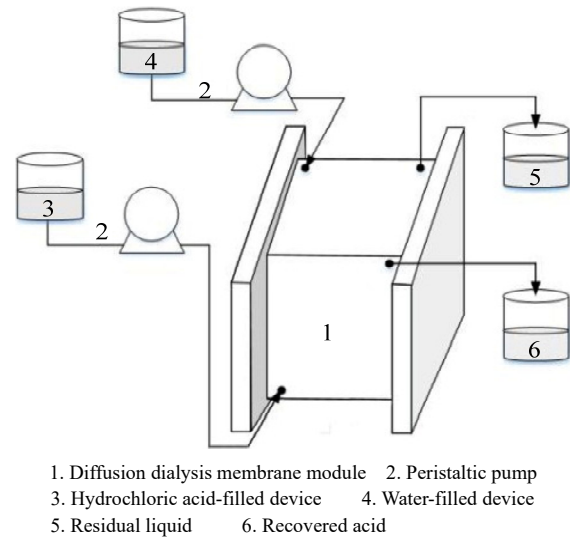


图 1 实验装置原理图
Fig.1 Principle diagram of the experimental device

3 扩散渗析模型

3.1 扩散渗析中的传质系数

Xu^[7]和 Palatý 等^[13]在理论推导过程中，均借助间歇式扩散渗析分析膜两侧的传质过程，从更细致的角度分析动态扩散渗析过程，包括考虑扩散渗析过程中由于水的渗透性而引起的体积变化。本工作由于使用单一盐酸体系，依据 Kang 等^[19]的理论，不考虑体积变化，依赖以量纲分析和半经验类比为指导的经验方法给出以下关系式：

$$Sh = \frac{kd_H}{D} \tag{1}$$

$$Re = \frac{d_H u \rho}{\mu} \tag{2}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \tag{3}$$

式中， Sh 为平面构型的舍伍德数， Re 为雷诺数， Sc 为施密特数， $k(k_L$ 或 $k_H)$ 为液体边界层中的传质系数(m/s)。对于两层膜之间的流动，可用两层膜之间的距离代替水力直径 d_H (m)， u 为固相通道中流体的线速度(m/s)， ρ 和 μ 分别为溶液的密度(kg/m³)和黏度[kg/(m·s)]。参数 D 为氢离子在固相通道中的扩散系数(m²/s)^[23]。

式(1)、(2)及(3)可在一定条件下联立^[19]。特别地，层流、强制对流状态， Sh 、 Re 和 Sc 之间的关系可表示为

$$Sh = b(Re)^c (Sc)^d \quad (4)$$

式中, b, c, d 均由经验常数决定。许多研究者已研究了传质过程的传递相关性^[24,25]。根据现有文献报道, 常数 c 的取值范围为 0.33~0.93。在这个范围内, 低值对应层流, 高值对应湍流。参数 D 出现在 Sh 和 Sc 中, 一般由进料性质决定。考虑到现有数据拟合情况, 选取常数 c 和 d 分别为 1/2 和 2/3。常数 b 受扩散渗析器的几何构型影响, 已有报道中, 常数 b 被确定为 0.714^[23], 0.67^[26] 或 0.90^[19]。为了得到参数 k , 确定常数 b 为 0.75, 因此, $k(k_L, k_H)$ 的计算公式如式(5)所示:

$$k = \frac{3D}{4d_H} (Re)^{1/2} (Sc)^{2/3} \quad (5)$$

扩散渗析器的总传质系数 U (m/s) 由扩散侧和渗析侧液膜的传质阻力和渗透系数组成。因此, 式(6)可确定连续扩散渗析器的整体传质系数。参数 P 为膜内渗透系数(m/s), 考虑了膜本身在一定原料浓度下的渗透。

$$U = \left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{P} + \frac{1}{k_H} \right)^{-1} \quad (6)$$

3.2 扩散渗析的评价方程

扩散渗析常用的评价指标是回收酸的浓度和回收率, 在逆流传质过程中, 二者的影响因素分别是传质系数、有效面积、原料酸的初始浓度、酸的流量、水的流量。除传质系数以外, 其余因素均可通过变换实验条件得到。由于实验采用固定板框扩散渗析机, 膜的有效面积也保持不变。

扩散渗析的酸回收率 E 可表示为

$$E = \frac{Q_R C_R}{Q_F C_F} \quad (7)$$

式中, Q_R 和 Q_F 分别为回收酸流量和进料盐酸流量(m^3/s), C_R 和 C_F 分别表示回收酸和进料酸浓度(mol/L)。进一步根据 Kang 等^[19]的理论, 通过类比传热运算公式推导出 E 与几个无量纲量之间的关系^[19]:

$$E = \frac{1 - \exp \left[-\frac{UA}{Q_F} \left(1 - \frac{Q_F}{Q_W} \right) \right]}{1 - \frac{Q_F}{Q_W} \exp \left[-\frac{UA}{Q_F} \left(1 - \frac{Q_F}{Q_W} \right) \right]}, Q_F \neq Q_W \quad (8)$$

式中, A 为膜组件的总有效膜面积(m^2), Q_W 为进料去离子水的流量(m^3/s)。

特别地, 当 $Q_F = Q_W$ 时, 式(8)可近似简化为

$$E = \frac{\frac{UA}{Q_F}}{1 + \frac{UA}{Q_F}}, Q_F = Q_W \quad (9)$$

因此, 根据流量和回收率可以推断回收酸 C_R 的浓度:

$$C_R = C_F \left(\frac{Q_F}{Q_W} \right) \frac{1 - \exp \left[-\frac{UA}{Q_F} \left(1 - \frac{Q_F}{Q_W} \right) \right]}{1 - \frac{Q_F}{Q_W} \exp \left[-\frac{UA}{Q_F} \left(1 - \frac{Q_F}{Q_W} \right) \right]} \quad (10)$$

4 结果与讨论

4.1 膜内渗透系数

扩散渗析过程中, 膜内渗透系数只受到膜种类和进料酸浓度的影响^[18]。由于本实验使用的 DF-120 膜性质不变, 式(6)中膜内渗透系数 P 与进料酸溶液的酸度有关。因此, 由具有代表性的实验数据分析得到回收率与初始酸浓度之间的关系, 进而拟合得到 P 与初始酸浓度之间的关系是可行的。

实验选用的盐酸和去离子水流量均为 10 mL/min, 盐酸浓度分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mol/L。实验结果见表 2。将表 2 中的 6 组 C_F - P 数据拟合为三次多项式, 得到膜内渗透系数 P 与进料酸度 C_F 的关系如图 2 所示。其中, 曲线的拟合系数 $R^2=0.98729$, 拟合效果较好。

进而得到膜内渗透系数与进料盐酸浓度的数值关系, 如式(11)所示:

$$P = (xC_F^3 + yC_F^2 + zC_F + a) \times 10^{-7} \quad (11)$$

式中, x, y, z 和 a 分别为拟合多项式和曲线的参数, $x=0.1 m^{10}/(kmol^3 \cdot s)$, $y=-1.2978 m^7/(kmol^2 \cdot s)$, $z=6.1346 m^4/(kmol \cdot s)$, $a=3.3111 m/s$ 。

表 2 不同条件下酸回收率 E 和渗透系数 P

Table 2 Acid recovery rate E and permeability coefficient P at different conditions

Feed acid concentration, C_F /(mol/L)	Recovery acid concentration, C_R /(mol/L)	Recovery rate, E /%	Permeability coefficient, P /($\times 10^{-7}$ m/s)
0.5	0.445	89.00	6.190
1.0	0.910	91.00	7.965
2.0	1.865	93.25	11.51
3.0	2.810	93.67	12.50
4.0	3.762	94.05	13.57
5.0	4.710	94.20	14.03

4.2 酸回收模型建立

酸回收模型建立过程: 由式(11)计算得到膜内渗透系数 P , 由式(6)计算出总传质系数和酸回收率, 由式(10)可以计算得到回收酸的浓度, 计算流程如图 3 所示。针

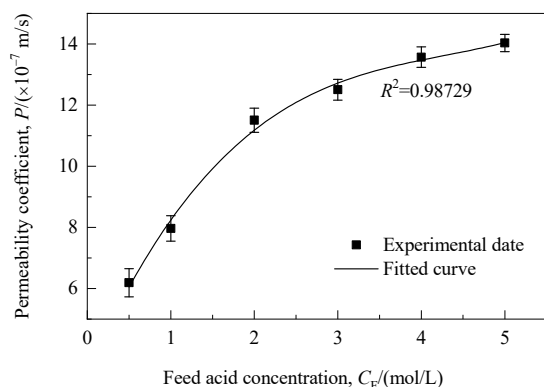


图 2 膜内渗透系数和进料酸浓度关系

Fig.2 Relationship between permeability coefficient and feed acid concentration

对本研究的盐酸溶液体系,本过程通过简化膜内渗透系数 P 的计算实现对总传质系数 U 的优化。即利用连续扩散渗析实验得到的盐酸浓度及对应的酸回收率数据,拟合得到膜内渗透系数 P 与进料盐酸浓度的经验关系式。再输入已知的膜有效面积 A ,可通过式(9)计算得到扩散渗析过程得到的盐酸回收率 E 。以下为不同条件下的实验对模型的验证情况。

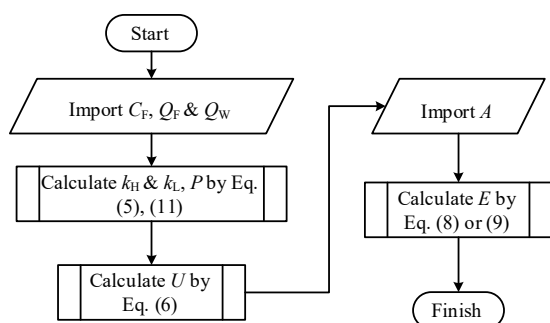


图 3 扩散渗析中传质系数及酸回收率计算流程图

Fig.3 Estimation algorithm of mass transfer coefficient and acid recovery rate in diffusion dialysis

4.3 流量对扩散渗析过程的影响

根据传质理论,在连续动态扩散渗析过程中,传质边界层随流体流量的增大而变窄,从而边界层和膜表面的传质阻力减小^[1]。因此,流量增大可在一定程度上促进膜内传质。但膜内传质速率受膜离子交换能力的限制,若离子在膜表面的停留时间过短,便不能被膜吸附和扩散,此时流量的增大并不利于膜内的传质,即多数离子随流体流至出口而并没有通过离子交换膜。进料酸流量对膜边界层的传质和停留时间的影响是相互矛盾的。因此,需研究连续扩散过程中进料酸流量对酸回收率的依赖关系。水酸流量比控制为 1:1,分别以 0.5, 1.0,

2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mol/L 盐酸为原料,考察进料酸流量对酸回收率的影响。

由图 4 可以看出,随进料酸流量由 6 mL/min 增加到 20 mL/min,酸回收率逐渐降低,这是由于进料流量的增加降低了氢离子在膜表面停留的时间。该效应大于其使边界层厚度的减小所带来的效应,导致盐酸传质系数减小。在实际工业生产中,流量的减小意味着单位时间生产能力的下降,而流量的增大则会使酸回收率降低,因此,选择的流量大小需根据具体情况而决定。另外,对于不同浓度的进料盐酸,当原料浓度较高时,相应的酸回收率较高。随盐酸浓度增加,尽管浓度增加的量不变,但由于浓差极化使得膜表面的边界层变厚,从而导致离子透过率的增速相对减小,即回收率影响越来越小。结果表明,模拟曲线较好地反映了实际实验数据的变化趋势,表明优化的参数可以表征膜的性能,特别是分离盐酸的能力。

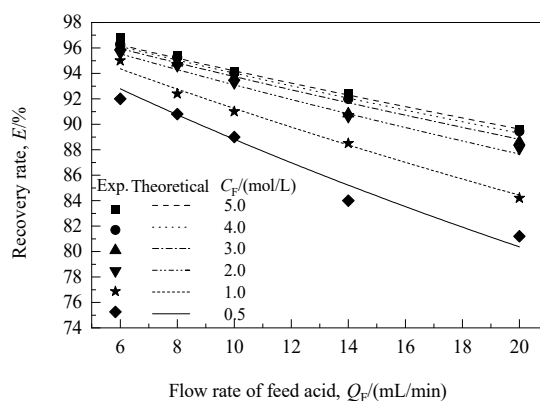


图 4 进料酸流量对酸回收率的影响

Fig.4 Effect of flow rate of feed acid on recovery rate

4.4 水酸流量比对扩散渗析过程的影响

动态扩散渗析过程中,随水酸流量比增大,水流速度相对增大,扩散液浓度减小。膜两侧浓度差增大,进而增加渗析率和传质率,宏观上增加酸回收率。因此,有必要研究流量比对回收率的影响。实验过程中改变进料去离子水流量,进料盐酸流量固定为 10 mL/min,分别将 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mol/L 的盐酸作为进料,研究了进料流量比对酸回收率的影响。

由图 5 可知,在一定的进料酸浓度下,水酸流量比由 0.6 增大至 1.0 时,回收率急剧增大。但当水酸流量比高于 1.0 时,酸回收率增加的趋势逐渐减缓。此时,回收率极高,但根据式(10)的计算和实验测定,回收的盐酸浓度明显下降,不利于实际生产。实际工作中,大多要求水酸流量比取在 1:1 左右的范围内。此外,酸回

收率随进料盐酸浓度增加而增加,因为扩散侧和渗析侧氢离子的化学势梯度较大,导致传质驱动力增加。实验得到的数据点准确地分布在模拟曲线周围。因此,有必要进一步研究进料酸度与回收率之间的定量关系。

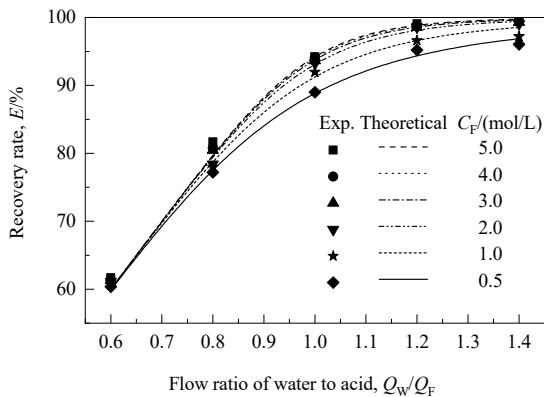


图 5 水酸流量比对酸回收率的影响
Fig.5 Effect of flow ratio of water to acid on recovery rate

4.5 进料酸浓度对扩散渗析过程的影响

进料液中的酸浓度是影响扩散渗析过程酸回收率和回收液中酸浓度的重要因素之一。在实际生产过程中,由于加工条件不同,可能会产生不同的酸溶液,需要进行扩散渗析才能回收其中的酸。实验研究了不同浓度盐酸对扩散渗析过程的影响,实验操作过程中,水酸流量比固定为 1:1,进料流量分别为 6, 8, 10, 14, 20 mL/min。由图 6 可以看出,酸回收率随进料浓度增加而增加。这可能是因为高浓度的氢离子增加了膜两侧的渗透压差,从而增加了传质系数。同时,从变化趋势可以看出,不论流量大小,进料盐酸浓度大于 2 mol/L 时,酸回收率的增长速度变慢。根据电解质理论,可解释为溶液电解质的平均活度系数随离子强度增大而减小,氢离子的扩散速度减小。在平均活度系数和渗透压差的共

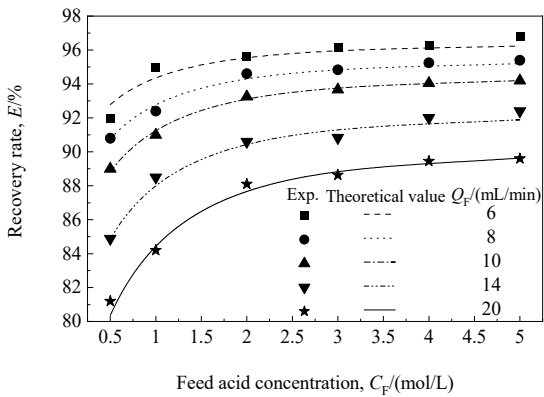


图 6 进料酸浓度对酸回收率的影响
Fig.6 Effect of feed acid concentration on recovery rate

同作用下,酸回收率虽然逐渐增大,但增大的趋势逐渐减小。模拟得到的 5 条曲线也较好地反映了酸回收率随进料盐酸浓度和进料流量的变化趋势。

4.6 酸回收率模型预测

为了在更详细的实验条件下预测更多的酸回收率,并为实际工业中酸回收率的最佳条件提供新思路。以进料盐酸浓度 2.5 mol/L 为例,其渗透系数 P 仍可按式(11)计算。利用数学模型对扩散渗析过程进行模拟,最终得到不同进料流量及流量比操作条件下的回收率,如图 7 所示。结果表明,在一定的进料酸浓度下,要求选择合适的进料流量和水酸流量比这两个操作变量得到目标的酸回收率。显然,如果系统在较高的进料流量和较低的水酸流量比下运行,则可能会牺牲回收率。

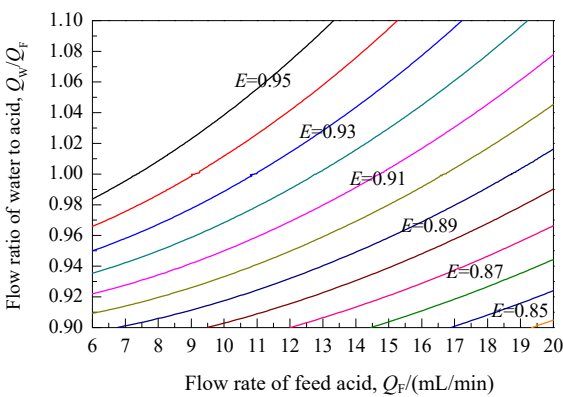


图 7 模型模拟不同条件下的酸回收率($C_F=2.5\text{ mol/L}$)
Fig.7 Recovery rate of acid under different conditions obtained by model simulation ($C_F=2.5\text{ mol/L}$)

为了进一步验证模型预测的适用性,配制了含 2.5 mol/L HCl 和 0.1 mol/L AlCl_3 的模拟液,固定进料水酸流量比为 1:1,进料流量分别设置为 8, 9, 10, 11, 12 mL/min,考察不同流量条件下盐酸的回收率,结果见表 3。可以看出,在 HCl+ AlCl_3 体系下,该数学模型仍适用,由于受到盐酸体系独特的“盐效应”,实验值均高于理论值。但模型对二元体系的预测效果良好,实验结果与 Palatý 等^[14-16]的研究结果一致。

表 3 HCl+AlCl ₃ 体系下的盐酸回收率		Table 3 Hydrochloric acid recovery rates under HCl+AlCl ₃ system				
		Flow/(mL/min)				
Recovery rate/%	Theoretical value	8	9	10	11	12
	Experimental value	94.68	94.10	93.57	93.06	92.44
		94.86	94.63	94.02	93.41	92.82

5 结 论

本研究以单一盐酸体系为原料, 采用动态扩散渗析法开展酸回收实验, 针对特定的 DF-120 膜建立盐酸浓度和膜内渗透系数 P 的经验式, 简化了现有的扩散渗析法回收酸的预测模型, 得到如下结论:

(1) 进料酸浓度、进料流量、水酸流量比等操作参数均会对盐酸回收率造成影响。

(2) 简化模型省去了传统的静态扩散渗析法获得渗透系数的步骤, 大大减少了模型参数数量和计算步骤, 简化了扩散渗析过程的传质模拟, 并保证了对酸回收率的预测效果。

(3) 阴离子扩散渗析膜 DF-120 对氢离子的渗透作用较强。可以预见, 该膜对实际工业废酸中的盐酸或其他无机酸具有良好的回收效果, 模型的建立及优化对众多的废酸回收具有参考价值, 对研究膜间离子迁移行为具有良好的指导意义。

参考文献

- [1] Luo J, Wu C, Xu T, et al. Diffusion dialysis-concept, principle and applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1/2): 1–16.
- [2] Zhang X, Wang X L, Li C R, et al. A quantification of diffusion dialysis process: single electrolyte system (sodium chloride solution) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 105: 48–54.
- [3] Bendová H, Palatý Z, Žáková A. Continuous dialysis of inorganic acids: permeability of neosepta-AFN membrane [J]. *Desalination*, 2009, 240(1/2/3): 333–340.
- [4] 杜明桂, 丁伟, 李秀敏, 等. 扩散渗析法回收铝箔腐蚀废酸中 HCl [J]. *辽宁化工*, 2018, 47(7): 604–607.
Du M G, Ding W, Li X M, et al. Recovery of HCl from aluminum foil corrosion waste acid by diffusion dialysis [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2018, 47(7): 604–607.
- [5] 魏允, 王倩, 丛威. 扩散渗析-电渗析回收赖氨酸离子交换废液中的盐 [J]. *过程工程学报*, 2019, 19(5): 975–981.
Wei Y, Wang Q, Cong W. The process of salt recovery from lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis-electrodialysis [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(5): 975–981.
- [6] Li W, Zhang Y M, Huang J, et al. Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96: 44–49.
- [7] Xu T W. Ion exchange membranes: state of their development and perspective [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 263(1/2): 1–29.
- [8] Xu J, Lu S G, Fu D. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 832–837.
- [9] Irfan M, Afsar N U, Bakangura E, et al. Development of novel PVA-QUDAP based anion exchange membranes for diffusion dialysis and theoretical analysis therein [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 178: 269–278.
- [10] Xu T W. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, 37(1): 1–22.
- [11] Wang P F, Zhang G C, Wu Y H. Diffusion dialysis for separating acidic HCl/glyphosate liquor [J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 141: 387–393.
- [12] Lin X, Kim S, Zhu D M, et al. Preparation of porous diffusion dialysis membranes by functionalization of polysulfone for acid recovery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 557–564.
- [13] Palatý Z, Bendová H. Modeling and numerical analysis of counter-current dialyzer at steady state [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(1): 29–34.
- [14] Palatý Z, Žáková A. Competitive transport of hydrochloric acid and zinc chloride through polymeric anion-exchange membrane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(3): 1391–1397.
- [15] Palatý Z, Žáková A, Doleček P. Modelling the transport of Cl^- ions through the anion-exchange membrane NEOSEPTA-AFN: systems $\text{HCl}/\text{membrane}/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HCl}-\text{FeCl}_3/\text{membrane}/\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 165(2): 237–249.
- [16] Palatý Z, Žáková A. Separation of $\text{HCl}+\text{NiCl}_2$ mixture by diffusion dialysis [J]. *Separation Science and Technology*, 2007, 42(9): 1965–1983.
- [17] Wei C, Li X B, Deng Z G, et al. Recovery of H_2SO_4 from an acid leach solution by diffusion dialysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 226–230.
- [18] Gueccia R, Randazzo S, Martino D C, et al. Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 235: 202–212.
- [19] Kang M S, Yoo K S, Oh S J, et al. A lumped parameter model to predict hydrochloric acid recovery in diffusion dialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 188(1): 61–70.
- [20] Zhang X, Wang X, Li C, et al. A quantification of diffusion dialysis process: single electrolyte system (hydrochloric acid solution) [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 547–552.
- [21] Özdural A R, Alkan A. Derivation of a new explicit equation for the determination of overall mass transfer coefficients in continuous dialyzers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 223(1/2): 49–57.
- [22] Muhammad K, Rafael L, Pepijn P, et al. BPPO-based anion exchange membranes for acid recovery via diffusion dialysis [J]. *Materials*, 2017, 10(3): 266–277.
- [23] Cussler E L. Diffusion mass transfer in fluid systems [M]. 3th Ed. New York: Cambridge University Press, 1984: 153–157.
- [24] Spriggs H D, Li N N. Liquid permeation through polymeric membranes [M]//*Membrane Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier, 1976: 39–80.
- [25] Stachera D M, Childs R F, Mika A M, et al. Acid recovery using diffusion dialysis with poly(4-vinylpyridine)-filled microporous membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 148(1): 119–127.
- [26] Slater M J. Axial mixing and flow abnormalities [M]//*The principles of ion exchange technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991: 41–49.