

基于膜分离的电极箔行业减排降耗过程研究

陈 庆, 张伟明

(温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州 325000)

摘要: 提出了一种基于膜分离技术的新思路来解决电极箔行业在生产过程中所产生的大量腐蚀废酸及清洗废水的排放问题, 这些工业废液中的资源可以被分离出来并得到重复利用。通过系统集成, 笔者利用扩散渗析及双极膜电渗析联用技术, 实现了行业腐蚀废酸零排放的回收处理; 同时借助频繁倒极电渗析技术, 还实现了己二酸铵清洗废水中药剂及纯水资源的回收。实验结果表明, 这些新过程的开发有望改变电容箔行业高消耗、高污染的现状, 大大减少社会资源消耗总量及污染物排放总量, 实现行业可持续发展。

关键词: 电极箔; 膜分离; 扩散渗析; 电渗析; 双极膜; 腐蚀废酸; 清洗废水; 回收

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2014)03-0044-005

随着传统消费类电子产品的稳步增长, 以及众多新兴应用领域如节能灯、变频器、新能源逆变器等的快速扩张, 全世界对铝电解电容器的需求量大大增加。电极箔是生产铝电解电容器的关键原材料, 属于高科技、高附加值的产品, 为国家鼓励和支持发展的新型电子功能材料。据行业分析报告显示, 2013年我国铝电容器用电极箔年产量将达 $0.2\times 10^9\text{ m}^2$ (约50 kt), 中国正超越日本成为电容箔的最大生产国^[1]。

随着电容箔产量及市场的快速增长, 全行业对我国造成的资源及环境压力也越来越大。电容箔自身是一种高附加值产品, 然而其生产过程却具有高消耗、高污染的典型特征。电容箔的生产过程主要分为腐蚀和化成2大步骤^[1]。腐蚀工段的主要目的是在光箔表面形成有序的腐蚀坑洞以增加电极的表面积, 从而增加成品箔的电容量。腐蚀的过程是在酸的作用下完成的, 目前广泛使用的酸主要为高含量的HCl、H₂SO₄、HNO₃及其混合酸。光箔作为正极引入腐蚀槽, 槽内固定有作为负极的钛板, 在电化学加速下铝箔表面部分溶解形成腐蚀坑洞。在这个过程中, 腐蚀槽中游离H⁺不断被消耗, 取而代之的是Al³⁺离子。为了维持腐蚀槽槽液化学组成的稳定, 必须不断向腐蚀槽中添加新鲜的游离酸, 置换出部分旧槽液, 从而造成了大量酸的消耗及废酸的产生。这不但推

高了企业购买原材料的成本, 同时也带来了大量废酸的处理及排放压力。化成是紧接腐蚀工段的必须工序, 该步骤是在有机酸铵盐(如己二酸铵、壬二酸铵等)或无机弱酸(主要是H₃BO₃)中完成的。将腐蚀箔作为正极引入化成槽并施加一个直流高压, 在腐蚀箔的表面会形成一层稳定而致密的氧化层, 这对提高电容器稳定性, 减少漏电至关重要。目前我国的生产工艺主要以己二酸铵化成为主, 化成液含量很高。化成完成后的铝箔需要利用纯水清洗除去表面附着的己二酸铵液膜, 这个过程需要消耗大量的纯水资源, 同时还产生了大量的己二酸铵清洗废水。己二酸铵价格较高, 任其在清洗废水中损失掉非常可惜。更糟糕的是还会大大增加了企业COD及氨氮的排放总量, 需要进行处理方可达标排放, 这进一步增加了企业成本并产生了额外的环境风险。

随着膜分离行业的迅猛发展, 稳定经济的膜分离过程为众多行业的升级改造提供了可能性, 譬如工艺废液中有用资源的分离、富集和再利用。近几年来笔者利用膜分离技术, 特别是电化学膜分离技术对电容箔行业中废酸及己二酸铵洗水的回收处理过程开展了一系列工作, 取得了一些初步的研究成果^[2-3]。

收稿日期: 2013-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21203139, 21003097)

作者简介: 陈 庆(1983—), 女, 博士, 从事电化学、纳米结构材料的研究; 联系电话: 0577-86689300; 电子邮件: chenqing@iccas.ac.cn

联系作者: 张伟明, 副教授; 联系电话: 0577-86689300; 电子邮件: weiming@iccas.ac.cn

1 腐蚀废酸的零排放回收处理过程

1.1 腐蚀废酸产生概况

电容箔行业对原材料要求很高,所用的原始铝箔纯度高达99.95%以上,原料HCl、H₂SO₄及HNO₃均为高纯的电子级试剂,因此产生的腐蚀废酸为高纯酸与其铝盐的混合溶液。由于铝箔中含有微量的Cu、Fe及Si元素,因此废酸中也含有百万分之一级别的上述杂质。

电容器的工作电压不同,对电极箔耐压的要求也不同。耐压越高,化成需要的电压也就越高,能耗越大,同时制造难度也越大,产品利润率越高。一般低压化成箔(耐压V_f<215 V)腐蚀使用HCl,中压化成箔(215 V<V_f<465 V)使用H₂SO₄,高压箔(465 V<V_f)使用HNO₃。

从目前的市场需求来看,低压箔所占市场份额最大,因此产生的腐蚀废HCl的量也是最大的。以某年产量为4×10⁶ m²的电极箔生产厂家为例,其低压箔腐蚀产生的废HCl量就达到了每天150 t,其化学组成为4.7 mol/L的H⁺、6.5 mol/L的Cl⁻,其余为Al³⁺。以此推算我国仅电极箔废HCl产生量一项就达每年2.25 Mt,对我国资源及环境都造成了较大压力。电极箔行业急需寻求一种回收处理工艺来解决其腐蚀废酸产生问题。

1.2 扩散渗析技术用于腐蚀废酸的初步回收

近年来扩散渗析(DD)技术已成为一种成功的膜分离技术,主要用于废酸和废碱的回收^[4-8]。DD借助含量差作为分离的驱动力,其用于废酸回收的基本原理如图1所示。其中M⁺代表金属离子,X⁻代表阴离子,H⁺代表氢离子,中间的膜为内部固定有正电荷基团的阴离子交换膜。

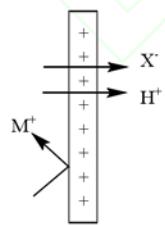


图1 扩散渗析技术原理

Fig.1 Schematic diagram of diffusion dialysis

阴离子交换膜内部固定有正电荷基团,理论上只能允许阴离子透过。然而H⁺是一种特殊的阳离子,水合直径小,并可以直接通过水中氢键的翻转快速传递,因此其也能以渗漏的方式透过阴离子交换膜。图1中左侧为废酸溶液,即酸HX及其对应的金属盐MX的混合溶液;右侧为接收溶液,初始时为纯

水。由于左侧废酸中阴离子X⁻含量高于右侧,因此X⁻有向右扩散的趋势。与此同时,为了保持溶液的电中性,必然也会有等量的H⁺随一起透过。在此过程中金属离子M⁺由于受到膜中固定的正电荷基团的排斥无法透过,这样以来在右侧的接收液中就可以得到比较纯净的游离酸^[4]。

电极箔行业中产生的腐蚀废酸具有成分稳定单一、含量高、产生量大的特点,利用DD技术进行回收处理的经济优势明显,目前已在行业中广泛推广,创造了很好的经济和环境效益。一般来说,其回收性能以投资回收年限作为量度,投资回收周期越短,其经济效益越佳。为了最大限度地发挥DD技术的回收能力,需要对扩散渗析器的操作条件进行优化。

笔者设计加工了一种具有蜿蜒流道的实验室小型扩散渗析器,其流道厚度为0.9 mm,流道总长度为1.8 m,采用逆流操作模式,非常接近大型工业设备的工况^[2]。实验结果表明,在低的流量强度(<1.0 L/(h·m²))条件下,原废酸与接收液有较长的接触时间,传质充分,此时游离酸的回收率较高,得到的回收酸含量也较高,但其缺点是单位时间内得到的回收产品较少。在较高的流量强度(1.0~1.5 L/(h·m²))条件下,虽然游离酸的回收率及回收酸含量均有所下降,但其单位时间的产率上升,效益增加。随着流量强度的进一步增加,游离酸的回收率及回收酸含量进一步下降,此时原始废酸经过处理后得到的残液(也称渗析液,废盐液)中残存的H⁺含量上升,大大增加了后期处理排放的费用,反而造成了经济效益的下降。

经过详细成本分析发现,在优化流量强度(1.25 L/(h·m²))条件下,企业的投资回收周期最短,仅为约8个月^[2]。在此条件下推算该生产厂家的腐蚀废HCl回收物料平衡如图2所示。

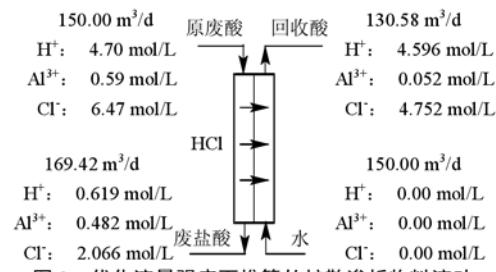


图2 优化流量强度下推算的扩散渗析物料流动
Fig.2 Diagram of DD material balance at the optimized inlet flow rate intensity

1.3 扩散渗析处理后残液的回收处理

虽然扩散渗析技术可回收腐蚀废酸中的大部分游离酸,然而该技术本身也存在着一定的局限性。由

于驱动力为含量差，因此原始废酸经过处理后得到的残液中必然还有一定量的游离酸^[1]。一般来说，在优化条件下，扩散渗析处理过程可回收原废酸中 70%~90% 的游离酸。例如在图 2 的优化工况下，游离酸的回收率约为 85%。这意味着还有 15% 的游离酸残留在废盐液中，使得废盐液的基本化学性质仍然为强酸性废液，与原始的废酸相当，对后续处理及周遭环境带来巨大压力。考虑到电极箔行业腐蚀废酸成分稳定单一的优点，一个更好的方法是将废盐液中的铝盐及游离酸彻底分离开来，这样就得到了 2 股有用的化学原料而不是需要排放的废液。

双极膜电渗析（EDBM）技术是近年发展起来的一种特殊的电渗析技术。它以双极膜中水直接解离变为 H^+ 及 OH^- 为基础，可以直接将金属盐溶液转变为对应的酸和碱，不引入其它任何杂质。目前该项技术已成功应用于有机酸的生产等^[9-11]。如果利用双极膜电渗析技术对上述扩散渗析残液进行处理，就可以得到对应的游离盐酸，同时还可得到对应的碱（可以是纯净铝盐，或者部分碱化的铝盐即聚合铝盐）。纯净铝盐是重要的基础化学原料，聚合铝盐更是一种有效絮凝剂，市场需求量很大^[3,12]。这样一来就可实现废物利用，变废为宝。

基于上述想法，笔者设计加工了如图 3 所示的双极膜电渗析器。DD 残液被送入双极膜电渗析器进行碱化，利用双极膜中水解离产生的 OH^- 来替换其中的阴离子如 Cl^- 。这些 OH^- 首先中和消耗残液中的游离 H^+ ，可使之转化为纯净的铝盐，当游离 H^+ 刚好消耗完全时残液的 pH 会有一个突变，利用该信号可以准确地终止反应来得到纯净铝盐。如果继续碱化该液流，铝盐中的部分阴离子会被 OH^- 取代，得到具有较高商业价值的聚合铝产品^[2-3]。

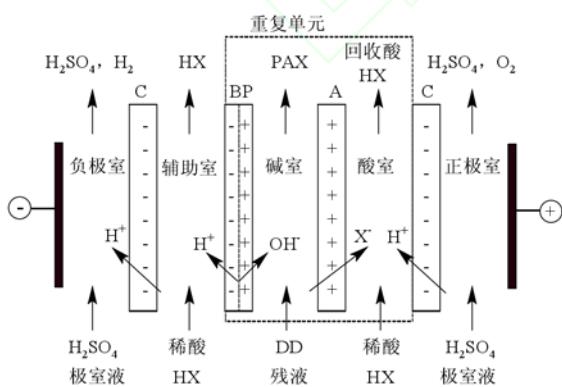


图 3 用于 DD 殳液回收处理的双极膜电渗析器工作原理
Fig.3 Schematic diagram of EDBM stack for DD dialysate recovery

1.4 扩散渗析及双极膜电渗析联用系统

通过整合扩散渗析及双极膜电渗析技术，笔者

实现了电极箔行业腐蚀废酸的零排放回收处理过程，其简要流程如图 4 所示^[2]。原废酸和作为接收液的纯水液流首先以逆流方式流经扩散渗析器，得到 DD 回收酸及 DD 殳液。取少量 DD 回收酸再加部分水稀释得到 EDBM 酸接收液，与 DD 殳液以同向流方式通入双极膜电渗析器将该残液进行碱化，得到第 2 股回收酸及纯净的铝盐或聚合铝盐产品。



图 4 扩散渗析与双极膜电渗析技术联用用于电极箔腐蚀零排放废酸回收处理工艺流程

Fig.4 Simplified flow diagram of the DD and EDBM coupled system for foil industry waste acid recovery

这个耦合过程可彻底将原废酸中的铝资源与游离酸进行分离，得到 2 种有用的化学原料并分别加以回收利用。在此过程中，甚至可以回收较原废酸中更多的游离酸，即游离酸总回收率高于 100%，这些额外的游离酸来自于双极膜中水的解离。此种新的回收工艺在处理过程中不产生任何新的污染物排放，综合的经济效益评估表明，它在带来众多环境益处的同时，其回收的化学品的价值甚至能够完全抵消系统投资并且盈利。这种新的腐蚀废酸的零排放回收处理工艺将有助于电极箔行业实现高效率、环境友好及可持续发展目标^[2]。

2 己二酸铵清洗废水回收处理过程

2.1 废水产生概况

在铝箔化成过程中必须采用电解液，中低压化成工艺中电解液的主要成分是己二酸铵。当己二酸铵化成结束转到下一工序之前，需要将铝箔引入清洗槽并利用纯水等冲洗铝箔表面。随着生产的进行，化成槽中己二酸铵溶质随铝箔不断进入清洗槽，从而造成清洗槽己二酸铵含量上升，清洗后铝箔洁净程度也随之下降。为了保证清洗质量，生产者不得不向清洗槽注入新鲜纯水，从而置换出部分清洗水以维持清洗槽的洁净程度。这部分被置换出来的清洗水即为己二酸铵清洗废水，其特点是含量较低但产生量很大，其组成实际上也是稀的己二酸铵水溶液。

某电极箔生产厂家化成生产线槽液己二酸铵质量分数约为 3%，后续洗水质量分数约为 0.3%。如果能将该清洗废水中的药剂及水资源加以回收利用，不

仅可以给企业带来可观的经济利益,同时可以从源头上减少企业废水排放,尤其是减少企业氨氮及COD排放总量。

2.2 频繁倒极电渗析测试系统设计

根据前期调研结果,笔者设计了一套频繁倒极电渗析(EDR)系统来处理该洗水,得到含量下降的净水和浓缩药液。该系统中膜堆面积为26 cm×13 cm,有效面积21 cm×11 cm。组装的膜堆为1级2段,浓淡室各10条流道,设计流道总长度约为120 cm,流道宽度3.3 cm,厚度0.9 mm,料液线速度约5.5 cm/s。设计浓淡水体积流量均为0.5 L/min,极室水串联为0.4 L/min,一次流过时膜堆设计脱盐能力为己二酸铵质量分数 0.7×10^{-3} 。膜堆电源极性及浓淡水每1 000 s自动切换1次以减小膜堆脱盐能力的衰减,切换过程中产生的非达标水约占原水流量的2.5%,这部分水被直接送入浓水中。根据此设计,系统达到平衡时其物料核算如图5所示。

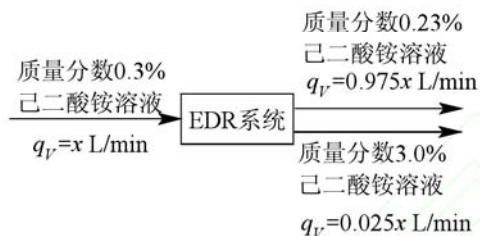


图5 频繁倒极电渗析系统用于己二酸铵清洗废水回收物料流动

Fig.5 Material balance diagram of EDR system for ammonium adipate waste water recovery

系统设计的初衷在于回收己二酸铵清洗废水中的水资源和药剂。根据图5设计的物料平衡,每一份己二酸铵清洗废水经过系统处理后,可得到0.975份脱盐水回到洗水槽,这样洗水槽中的污染物(即铝箔带过来的己二酸铵药剂)减少了,被转移至0.025份浓缩液中。当EDR系统从洗水槽中取出己二酸铵的速度达到随铝箔带过来的量时,洗水槽中的己二酸铵浓度就可以保持稳定,即洗水槽保持固定的洁净程度从而可以少添加甚至不添加纯水。

2.3 回收系统测试运行情况

该小试处理系统被直接安装在某电极箔生产厂家化成生产线己二酸铵清洗槽旁,连续稳定测试运行时间超过了500 h。测试过程中发现厂方清洗废水质量分数在0.15%~0.35%波动,EDR系统的脱盐率及回收浓水含量也随之变化,系统其它参数均未见明显异常。测试中EDR系统的电流电压均被实时记录。

在不考虑泵耗(泵耗与其它处理方式相当)情形下,己二酸铵系统回收能耗(EDR膜堆能耗)为0.99

kWh/kg。同时通过分析,全规模系统估算的系统固定资产及运营投入情况为0.81元/kg。因此系统总成本(固定资产及运营费用与运行能耗之和)为1.50元/kg。

目前电子级己二酸铵的市场价格约为15元/kg,因此本系统仅在己二酸铵药剂回收一项就可产生较大的经济效益。除此之外,企业纯水耗费总量及污染物排放总量方面均会大大减小,产生额外的经济及环境收益。

3 结 论

电容箔行业作为电子元器件产业的基础之一,市场需求持续走强。但生产规模不断扩大的同时,其对资源的大量消耗及污染物的大量产生也对经济社会产生了越来越大的压力。利用扩散渗析及双极膜电渗析联用技术,笔者实现了行业腐蚀废酸零排放的回收处理。同时,利用频繁倒极电渗析技术,还可实现化成段己二酸铵清洗废水的回收处理。

目前,我国电极箔行业整体在资源回收利用,减排降耗方面水平还不高,大力推广膜分离技术在行业中具有巨大前景。此举有望改变电容箔行业高消耗、高污染的现状,大大减少社会资源消耗总量及污染物排放总量,为社会的可持续发展助力。

参 考 文 献:

- [1] 叶洮.有色金属-电极箔:谁将在长跑中胜出? [EB/OL]. (2011-06-23)[201-07-26]. 2011.http://stock.jrj.com.cn/invest/2011/06/23134610278978.shtml.
- [2] Zhuang J X, Chen Q, Wang S, et al. Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes [J]. J Membr Sci., 2013, 432: 90-96.
- [3] Zhang W M, Zhuang J X, Chen Q, et al. Cost-effective production of pure Al₂O₃ from AlCl₃ by electrolysis [J]. Ind Eng Chem Res., 2012, 51(34):11201-11206.
- [4] Luo J, Wu C, Xu T, Wu Y. Diffusion dialysis-concept, principle and applications[J]. J Membr Sci., 2011, 366(1/2):1-16.
- [5] Zhang X, Li C, Wang X, et al. Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: An integration of diffusion dialysis and conventional electrodialysis[J]. J Membr Sci., 2012, 409/410:257-263.
- [6] Zhang X, Li C, Wang H, et al. Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foil wastewater by spiral wound diffusion dialysis (SWDD) membrane module[J]. J Membr Sci., 2011, 384(1/2): 219-225.
- [7] Xu J, Lu S, Fu D. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis[J]. J Hazard Mater., 2009, 165(1/3):832-

- 837.
- [8] Li W, Zhang Y, Huang J, et al. Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis [J]. Sep Purif Technol., 2012, 96: 44-49.
- [9] Jaime-Ferrer J S, Couallier E, Viers P, et al. Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling [J]. J Membr Sci., 2009, 328 (1/2): 75-80.
- [10] Wang Y, Zhang X, Xu T. Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids [J]. J Membr Sci., 2010, 365(1/2): 294-301.
- [11] Wang Y, Zhang N, Huang C, et al. Production of monoprotic, diprotic, and triprotic organic acids by using electrodialysis with bipolar membranes: Effect of cell configurations [J]. J Membr Sci., 2011, 385/386: 226-233.
- [12] Pratt W E, Stevens J J, Symons P G. Polyaluminum chloride and aluminum chlorohydrate, processes and compositions: high-basicity and ultra high-basicity products: US, 7846318[P]. 2010-12-07.

CLEAN PROCESSES FOR FOIL INDUSTRY BASED ON MEMBRANE SEPARATION

Chen Qing, Zhang Weiming

(College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325000, China)

Abstract: Huge amount of waste acids and contaminated rinsing water are produced during the electrode foil production, which increases the overall product cost as well as the risk of environmental pollution. It's possible to reclaim the valuable chemical compositions from these effluents via membrane technologies. Recently the authors realized a zero discharge process for waste acid reclamation, which is based on the coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes. Furthermore, water and dissolved chemicals in contaminated rinsing water are also be reused by electrodialysis reversal. The developments of these new processes are helpful to reduce the overall chemical consumptions as well as to minimize the pollution risks, which will be able to make the foil industry more sustainable.

Keywords: foil industry; membrane separation; diffusion dialysis; electrodialysis; bipolar membranes; waste acids; rinsing water; reclamation

(上接第 43 页)

参考文献:

- [1] 赵拉.五倍子制备没食子酸的研究进展[J].化学与生物工程,2008, 25(5):5-7.
- [2] 张宗和,黄嘉玲,王金鳌,等.没食子酸生产废水的净化回收方法:中国,101161597[P].2008-04-16.
- [3] 蒋展鹏.环境工程[M].2 版.北京:高等教育出版社,2005.
- [4] 王敏.用化学中和法处理含氟酸性废水[J].杭州化工,2002,32(1): 37-38.
- [5] 胡文,康健,陈守应,等.石灰中和沉淀法处理煤矿酸性废水的工程应用[J].环保科技,2011,17(4):46-48.
- [6] 张新喜.焦化废水生化出水中色度和 COD 的深度处理实验研究 [D].太原:太原理工大学,2008.
- [7] 吴旦立,孙裕生,刘秀英.环境监测[M].3 版.北京:高等教育出版社,2004.
- [8] 储金宇,陈跃燕,张波.酸性废水絮凝沉淀特性的试验研究[J].黄金, 2007,28(2):53-55.
- [9] 杨林茂,余道腾.沉淀 - 絮凝法治理含氟废水[J].建材与装饰,2012 (7):89-90.

THE PRETREATMENT RESEARCH OF GALLIC ACID PRODUCTION WASTEWATER BY BIOLOGICAL TREATMENT

Zhao Xiaoyan¹, Hu Penggang¹, Luo Zhijun², Qiu Shuyi¹

(1.Guizhou Province Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmacy, College of Brewing and Food Engineering, Guizhou University, 550025; 2.Guiyang Tannins Technology Co. Ltd., 550001: Guiyang, China)

Abstract: The gallic acid production wastewater belongs to the acidic wastewater. Before entering the biological treatment, it should make some neutralizing alkali pretreatment. Here, NaOH and Ca(OH)₂ were used for contrast experiment research, and the optimum reaction conditions for microbial growth were determined as follows: the plus of Ca(OH)₂ is 2.0%, and then mix reaction under 25 °C for 40 min. The consequence of the waste water is that BOD₅/COD >0.3 and pH 6.65~6.91; dose 2.0% NaOH and mix reaction under 35 °C for 30 min, the consequence of the waste water is that BOD₅/COD>0.3 and pH 7.22~7.55. The neutralizing alkali pretreatment research laid a foundation for the follow-up biological treatment.

Keywords: the gallic acid wastewater; pretreatment research; reaction condition