高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

“扩散渗析+三步沉淀”组合法资源化处理不锈钢酸洗废水

杨振邈[1#], 吴延楠[1#], 陈京风[1], 林雅薇[1], 魏晨杰[1,2], 刘立芬[1,2]
(1. 浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成与转化技术全国重点实验室, 杭州 310014;
2. 江苏蔚蓝膜分离技术有限公司, 徐州 221616)

摘要 我国是全球最大的不锈钢生产国, 不锈钢生产过程会产生大量的酸洗废水, 包含高浓度的强酸和重金属盐, 若直接排放会严重污染环境, 且造成资源浪费. 本文采用“扩散渗析+三步沉淀”组合法对不锈钢酸洗废水进行资源化处理. 首先, 采用扩散渗析过程将废水中的高浓度混酸(包括硝酸和氢氟酸)与废水中的重金属盐(包括铁、铬、镍重金属盐)进行分离以回收混酸; 之后采用三步沉淀过程对扩散渗析残液中的重金属(包括铁、铬和镍)进行回收; 并考察了离子交换膜种类、废水进料流量及扩散侧/渗析侧流量比对扩散渗析过程混酸回收率和重金属截留率的影响, 同时优化了三步沉淀工艺(沉淀剂组成、沉淀温度和pH值等). 结果表明, 扩散渗析的最佳工艺为: 采用TWDDA3S型阴离子交换膜, 废水进料流量为6 mL/min, 扩散侧与渗析侧流量比为1.5∶1. 在此条件下, 硝酸与氢氟酸的总回收率最高可达69.5%, 同时铁、铬和镍3种重金属离子的截留率分别达到97.0%, 98.0%和96.4%; 第一步沉淀的最佳工艺为: 复合沉淀剂组成为c(KOH)∶c(KF)=7∶1, 沉淀温度为15 ℃, 在此条件下重金属铁和铬的回收率分别达到96.2%和90.7%; 第二步沉淀的最佳工艺为: 采用0.02 mol/L HNO_3和0.30 mol/L KF对第一步沉淀滤液进行深度处理, 在此条件下镍离子的保留率和纯度分别达98.7%和89.6%; 第三步沉淀的最佳工艺为: 通过KOH将滤液pH值控制在11左右, 在此条件下可实现镍的全部回收.

关键词 不锈钢酸洗废水; 扩散渗析; 三步沉淀; 酸回收; 重金属回收
中图分类号 O611 **文献标志码** A doi: 10.7503/cjcu20250370

Recycling Treatment of Stainless Steel Pickling Wastewater by Combination of Diffusion Dialysis and Three-step Precipitation Processes

YANG Zhenmiao[1#], WU Yannan[1#], CHEN Jingfeng[1], LIN Yawei[1], WEI Chenjie[1,2*], LIU Lifen[1,2*]
(*1. State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou* 310014, *China*;
2. Jiangsu Weilan Membrane Separation Technology Co. Ltd., Xuzhou 221616, *China*)

Abstract China is the largest producer of stainless steel in the world. The production process of stainless steel

收稿日期: 2025-12-04. 网络首发日期: 2025-12-21.
联系人简介: 刘立芬, 女, 博士, 教授, 主要从事膜分离技术方面的研究与应用. E-mail: lifenliu@zjut.edu.cn
魏晨杰, 女, 博士, 副教授, 主要从事膜分离技术方面的研究与应用. E-mail: cjwei@zjut.edu.cn
基金项目: 浙江省自然科学基金-联合基金-联合重点项目(批准号: LHZ22E080004)和浙江省“尖兵领雁+X”科技计划项目(批准号: 2025C02241)资助.
Supported by the Natural Science Foundation Joint Key Project of Zhejiang, China(No.LHZ22E080004) and the “Jianbing-Lingyan+X” Science and Technology Program of Zhejiang Province, China(No.2025C02241).
共同第一作者.

generates a large amount of pickling wastewater, which contains high concentrations of strong acids and heavy metal salts. If discharged directly, it will seriously pollute the environment and cause resource waste. Therefore, this study designs a combined method of "diffusion dialysis + three-step precipitation" for the recycling treatment of stainless steel pickling wastewater. Firstly, the diffusion dialysis technology was adopted to separate the high-concentration mixed acids(including HNO_3 and HF) from the heavy metal salts(including iron, chromium, and nickel heavy metal salts) in the wastewater to recover the mixed acids. Subsequently, a three-step precipitation method was used to recover heavy metals (including iron, chromium, and nickel) from the residual liquid of diffusion dialysis. The influence of ion-exchange membrane type, feed flow of the wastewater and the flow ratio of the diffusion side to the dialysis side were investigated on both the mixed acid recovery rate and heavy metal retention rate in the diffusion dialysis process. Meanwhile, the three-step precipitation technics was optimized (including the precipitant composition, precipitation temperature and pH value, etc). The research results showed that the optimal process for diffusion dialysis is: TWDDA3S anion exchange membrane was adopted, the feed flow of wastewater was 6 mL/min, and the flow ratio of the diffusion side to the dialysis side was 1.5∶1. Under these conditions, the total recovery rate of nitric acid and hydrofluoric acid could reach up to 69.5%. Meanwhile, the retention rates of the three heavy metal ions including iron, chromium and nickel reached 97.0%, 98.0% and 96.4%, respectively. The optimal process for the first-step precipitation is as follows: the mole concentration ratio of the composited precipitants of KOH and KF is 7∶1, and the precipitation temperature is 15 ℃. Under these conditions, the recovery rates of heavy metals of iron and chromium reach 96.2% and 90.7%, respectively. The optimal process for the second-step precipitation is as follows: 0.02 mol/L HNO_3 and 0.30 mol/L KF are used to conduct advanced treatment on the filtrate from the first-step precipitation. Under these conditions, the retention rate and purity of nickel ions reach 98.7% and 89.6%, respectively. The optimal process for the third-step sedimentation is to control the pH value of the filtrate at around 11 with KOH, under which all nickel could be recovered.

Keywords Stainless steel pickling wastewater; Diffusion dialysis; Three-step precipitation; Recovery of acid; Recovery of heavy metal

我国是全球最大的不锈钢生产国和消费国[1]. 不锈钢的生产包括轧制、退火和酸洗，热轧和退火过程中的高温会导致合金金属从钢基体扩散到表面，然后与空气中的氧气发生反应，形成一层黑色或黄色的致密氧化膜层，采用盐酸、硝酸、硫酸和氢氟酸等酸洗液可将其有效去除，使不锈钢表面光洁并提高使用寿命，但同时会产生大量的酸洗废水[2]. 目前，比较典型的不锈钢酸洗废水主要包含硝酸(质量分数15%~18%)、氢氟酸(质量分数6%~8%)、铁(质量分数3%~4%)、铬(质量分数0. 5%~1. 0%)和镍(质量分数0. 3%~0. 5%)等污染物，它们以酸、游离金属离子、络合离子及其不溶物(氟离子与铁、铬离子络合)等形式存在，成分复杂、酸度高、毒性强，一直是我国工业废水治理领域的难点，若直接排放，将对生态环境和人类健康造成严重危害[3,4]. 同时，我国不锈钢产业正处于结构转型的关键期，“减污、降碳”已成为不锈钢绿色化生产的重要方向，推动废水高效循环利用、降低能耗迫在眉睫[5].

自20世纪80年代开始，国内外已逐渐对不锈钢酸洗废水进行资源化处理研究，并取得了一定进展，主要涉及三类处理方法[6~8]：(1) 采用扩散渗析、双极膜电渗析、蒸发或树脂吸附等方法回收酸[9~17]；(2) 采用树脂或活性炭吸附、膜电解及选择性沉淀等方法回收重金属[18~23]；(3) 采用热解、纳滤-结晶等方法同时回收酸和重金属[24~26]. 尽管部分研究成果已经得到应用，但依然面临一些问题，例如热法和电解法能耗高，吸附法成本高且具有二次污染风险，结晶法效率低，双极膜电渗析容易产生重金属污染，纳滤膜不耐酸等，故亟需探索新的不锈钢酸洗废水高效资源化处理方法与工艺.

膜分离技术具有高效节能、设备简单、操作简便及无二次污染的特点，在废水处理领域发挥着重要作用[27]. 其中，扩散渗析已被应用于工业废酸的回收中[28]，它是利用阴离子交换膜的选择透过性及膜两侧溶液的浓度差，使废水中的高浓度酸透过膜，其它阳离子被膜截留，从而实现酸回收，不足的是重金属没有得到有效分离和资源化回收. 中和沉淀法是一种简便的废水处理方法，它是通过调节废水pH值、发生酸碱中和反应，使废水中的金属离子生成沉淀实现分离[21~23]. 然而，不锈钢酸洗废水中含

有铁、铬和镍3种重金属离子，若采用常规的酸碱中和仅能得到混合的铁铬镍沉渣，无法达到分类资源化回收的目的.

因此，根据不锈钢酸洗废水的组成与特性，基于扩散渗析与中和沉淀法的各自特点与优势，本文采用“扩散渗析+三步沉淀”组合法对不锈钢酸洗废水进行资源化处理：首先通过扩散渗析回收废水中的高浓度混酸，之后通过三步沉淀法选择性分级回收废水中的铁、铬和镍；同时，考察了离子交换膜种类、废水进料流量及渗析侧/扩散侧流量比对废水中酸和金属回收的影响，包括扩散渗析回收酸处理过程中废水流量和渗析侧/扩散侧流量比对扩散渗析过程酸回收和金属离子截留率的影响，及三步沉淀过程中沉淀剂组成、沉淀pH值和沉淀温度等条件对扩散渗析残液中金属离子回收的影响.

1 实验部分

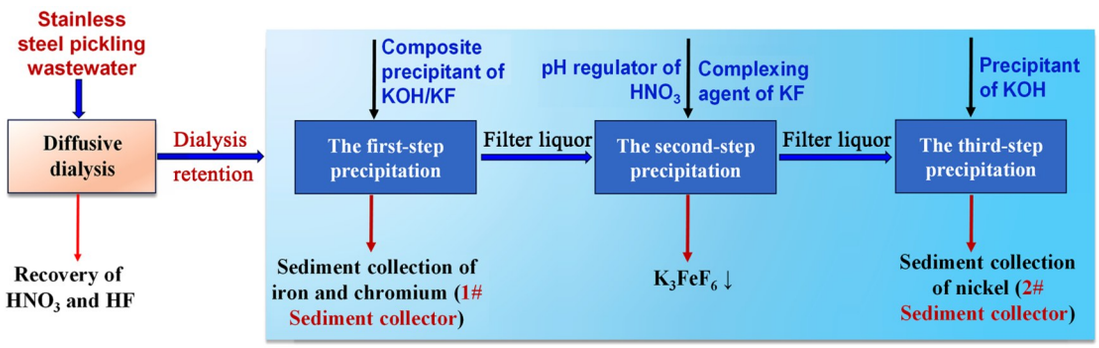
1.1 试剂与仪器

废水，由实验室模拟不锈钢酸洗废水成分[7~10]自制，由硝酸、氢氟酸、九水合硝酸铁、九水合硝酸铬和六水合硝酸镍按照一定比例混合组成，为黑色溶液，具体水质情况见本文支持信息表S1. 硝酸、氢氟酸、硝酸钠和浓硫酸，上海国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钠和氟化钠，上海麦克林科技有限公司；氟化钾、盐酸羟胺和硫酸亚铁铵，上海阿拉丁科技有限公司；去离子水(电导率 < 5 μS/cm²). 所用化学试剂均为分析纯，直接使用.

T-O型扩散渗析装置(表S2，见本文支持信息)，杭州赛菲膜分离技术有限公司；BT101L型蠕动泵，蠕动泵头(YZ15)，保定雷弗流体科技有限公司；TWDDA3S型离子交换膜(表S3，见本文支持信息)，潍坊天维膜技术公司；DSVN型离子交换膜(表S3)，日本旭硝子株式会社；PHS-3C型酸度计，上海精密科学仪器有限公司；PXSJ-270F型氟离子选择电极，上海精密科学仪器有限公司；UV-1800PC型紫外分光光度计，上海美谱达仪器有限公司.

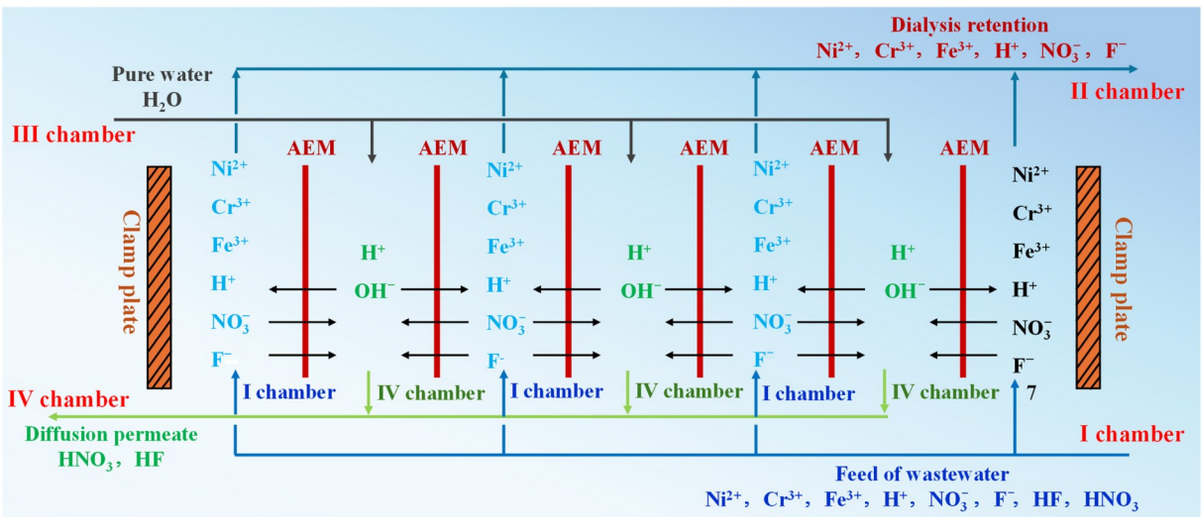
1.2 实验过程

采用“扩散渗析+三步沉淀”组合法对不锈钢酸洗废水进行资源化处理，首先利用扩散渗析技术回收废水中的混酸(硝酸和氢氟酸)，之后采用三步沉淀法分步选择性分级回收扩散渗析残液中的重金属铁、铬和镍，具体工艺路线如Scheme 1所示.



Scheme 1 Process route of "diffusion dialysis+selective precipitation" treatment of stainless steel pickling wastewater

1.2.1 扩散渗析回收混酸 扩散渗析装置包括2个蠕动泵、1个阴离子交换膜堆和4个聚四氟乙烯料液罐(图S1，见本文支持信息). 其中，阴离子交换膜堆的尺寸为(220×420×200) mm，由19张阴离子交换膜和20张隔板组成，共含有10个渗析室和10个扩散室，每张膜有效面积为0.017 m²，膜堆总有效面积为0.323 m²，其工作原理如Scheme 2所示. 整个扩散渗析回收酸过程在室温下进行. 实验前先用纯水循环一定时间以排出膜组件内空气，排气结束后在渗析侧循环原料液，在扩散侧循环纯水以接收从原料液中扩散过来的混酸，每间隔30 min取渗析残液和扩散液分别测试H^+和F^-浓度，同时测定扩散液中



Scheme 2　Working principle of the diffusion dialysis process

的金属离子Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+}浓度，当渗析侧和扩散侧的酸浓度基本保持不变(即达到扩散渗析动态平衡)时停止实验.

1.2.2　*三步沉淀法回收重金属*　三步沉淀法反应装置如图S3(见本文支持信息)所示，包含磁力恒温水浴锅、2 L聚四氟乙烯烧杯、温度计和移液枪等. 第一步沉淀：将渗析残液加入至聚四氟乙烯烧杯中，加热至指定温度后，在搅拌条件下滴加适量的复合沉淀剂(KOH和KF)至特定pH值，搅拌反应30 min后停止，过滤反应液回收铁和铬；第二步沉淀：将第一步沉淀后的滤液用硝酸酸化，然后加入KF将滤液中的残余铁和铬离子沉淀，过滤反应液除去铁铬沉淀物，得到纯度较高的含镍滤液；第三步沉淀：在第二步沉淀后的滤液中加入KOH进行反应，使滤液中的镍离子沉淀，最后经滤膜(0.01~0.10 μm)过滤回收.

1.2.3　*数据分析与计算*　F^-采用氟离子选择电极法[29]测定，金属离子Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+}分别采用邻菲罗啉分光光度法[30]、高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法[31]和丁二酮肟分光光度法[32]测定，具体步骤见本文支持信息.

扩散渗析过程的酸回收率(R_{Acid}，%)是指扩散液中酸(HF和HNO_3)的含量与初始进料液中酸含量的比值，其计算公式如下：

$$R_{Acid} = \frac{Q_{DP}C_{DP}^{Acid}}{Q_{FW}C_{FW}^{Acid}} \times 100\% \tag{1}$$

式中：Q_{FW}和Q_{DP}(L/h)分别为进料液流量和扩散液流量；C_{FW}^{Acid}和C_{DP}^{Acid}(mol/L)分别为进料液和扩散液中的酸(HF和HNO_3)浓度.

扩散渗析过程的重金属离子(Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+})截留率($R_{M^{n+}}$)根据下式计算：

$$R_{M^{n+}} = \frac{Q_{DR}C_{DR}^{M^{n+}}}{Q_{FW}C_{FW}^{M^{n+}}} \times 100\% \tag{2}$$

式中：Q_{DR}为渗析残液流量；$C_{FW}^{M^{n+}}$和$C_{DR}^{M^{n+}}$(mol/L)分别为进料液和渗析残液中金属离子(Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+})的浓度.

沉淀过程的金属沉淀率($P_{M^{n+}}$，%)是指经过沉淀反应之后得到的固体沉淀，其计算公式如下所示：

$$P_{M^{n+}} = \frac{V_{DR}C_{DR}^{M^{n+}} - V_{PF}C_{PF}^{M^{n+}}}{V_{DR}C_{DR}^{M^{n+}}} \tag{3}$$

式中：V_{DR}和V_{PF}(L)分别为渗析残液的体积和沉淀反应后滤液的体积；$C_{DR}^{M^{n+}}$和$C_{PF}^{M^{n+}}$(mol/L)分别为渗析残液和沉淀反应后滤液中金属离子(Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+})的浓度.

2 结果与讨论

2.1 扩散渗析回收酸工艺

2.1.1 阴离子交换膜种类对扩散渗析过程酸回收的影响 扩散渗析技术的核心是阴离子交换膜，它直接影响了扩散渗析过程对酸的回收效果，故选择了两种不同规格的阴离子交换膜DSVN(日本旭硝子株式会社)和TWDDA3S(潍坊天维膜技术有限公司)(表S3，见本文支持信息)，考察了它们对扩散渗析回收不锈钢酸洗废水中混酸的影响(图1)，其中混酸的组成为$n(HNO_3):n(HF)=1.5:1$，进料流量为2 mL/min. 从图1可以看出，两种膜对混酸的回收率均随扩散渗析时间的延长而提高，但是TWDDA3S膜对硝酸与氢氟酸的总酸回收效果始终优于DSVN膜，当扩散渗析结束时(360 min)，TWDDA3S膜的混酸回收率达到53%，但DSVN膜的混酸回收率仅为34%. TWDDA3S膜与DSVN膜均为季铵型聚苯乙烯均相离子交换膜，废水中的阴离子NO_3^-和F^-借助道南效应与膜两侧的浓度差，在膜上大量荷正电的季铵离子的静电吸引下迁移过膜(Scheme 2)，同时根据电中性要求会夹带荷正电的离子一起迁移，因H^+水化半径小且电荷少，而铁、铬和镍重金属水化离子半径大且高价，故H^+会优先随NO_3^-和F^-通过阴离子交换膜，从而使废水中的酸分离出来. 由于TWDDA3S膜的阴离子传递数高于DSVN膜(表S3，见本文支持信息)，并且具有高分离因子，故在相同操作条件下，TWDDA3S膜可迁移更多的NO_3^-，F^-和H^+，最终使得TWDDA3S膜具有更高的酸回收率. 因此，后续实验选用TWDDA3S膜进行扩散渗析.

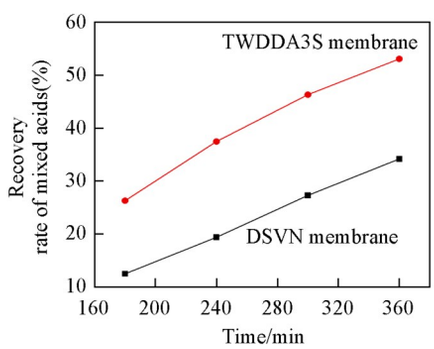


Fig. 1 Effect of anion exchange membrane type on acid recovery

2.1.2 进料流量对扩散渗析过程酸回收和重金属截留的影响 流量是扩散渗析过程的重要工艺参数之一，图2示出了渗析侧进料液流量(2，4，6和8 mL/min)对扩散渗析过程中酸回收和重金属截留的影响，其中渗析侧与扩散侧的流量比为1:1. 由图2(A)和(B)可以看出，随着进料流量从2 mL/min增加到

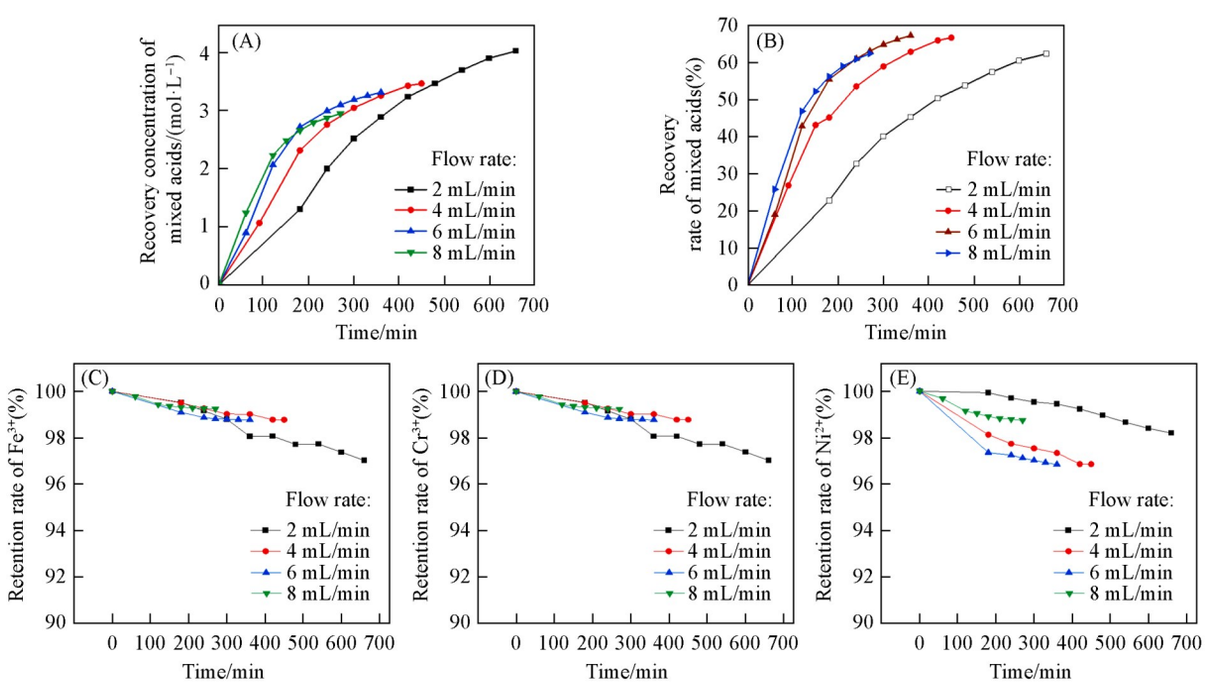


Fig. 2 Effect of flow rate on mixed acid recovery and heavy metal retention during diffusion dialysis process

(A) Recovery concentrations of mixed acids; (B) recovery rate of mixed acids; (C) retention rate of iron ion; (D) retention rate of chromium ion; (E) retention rate of nickel ion.

8 mL/min，扩散渗析达到动态平衡的时间明显缩短，从650 min大幅降低至280 min左右，说明酸的回收速率明显提高，虽然平衡时的混酸回收浓度从4.00 mol/L下降至2.84 mol/L，但总的回收率从60.1%上升至66.7%左右．这是由于流量增大能够在一定程度上减小膜表面的流体边界层厚度，降低酸的扩散阻力，促进阴离子F^-和NO_3^-的跨膜迁移；另一方面，单位时间内料液与离子交换膜的接触次数增多，使膜两侧的酸浓度快速达到动态平衡[28]．由于扩散渗析达到动态平衡的时间缩短，使得扩散侧纯水渗透过膜损失的量减少[33]，同时酸根离子反向扩散损失的量也减少，虽然导致酸的回收浓度变低，但是总的回收率却增加．当流速从6 mL/min提高至8 mL/min时，总酸的回收率略有降低，其原因可能在于料液在膜内停留的时间过短，导致其与离子交换膜接触的时间变短，酸根离子来不及迁移过膜便从膜堆内流出，从而使酸的回收量减少．因此，扩散渗析过程的最佳进料流量为6 mL/min，在该条件下混酸的回收浓度可达3.47 mol/L，回收率也高达67.3%．

扩散渗析过程的目标是回收废水中的酸，因此将废水中的重金属离子尽可能地截留在废水中将有利于回收高纯度的酸．从图2(C)~(E)可以看出，扩散渗析过程铁、铬和镍重金属的截留率始终超过96%，但是当流量超过4 mL/min时，铁和铬的截留率高达99%，而镍的截留率先降低至97%以下又回升至99%左右．由于铁和铬均为正三价离子，且具有更多的d空轨道，很容易与氟离子形成多种络合物，尤其F^-与Fe^{3+}的络合能力非常强，可以形成六级络合物[Scheme 3(A)]，而Cr^{3+}与F^-能形成三级络合物[Scheme 3(B)]；虽然Ni^{2+}也能与F^-络合，但其络合能力弱，大部分以Ni^{2+}形式存在，且所形成的络合物最高为二级[Scheme 3(C)]，故铁和铬形成的络合物分子半径要大于镍络合物，同时阴离子交换膜对+3价的铁和铬离子的静电排斥效应也高于+2价镍离子，故扩散渗析过程重金属铁和铬的截留率高于镍．另一方面，由于流量较低(2 mL/min)或较高(8 mL/min)时，料液在膜堆内的循环次数较少或者与膜单次接触时间较短，使得Ni^{2+}离子基本保留在料液中，从而导致镍保持较高的截留率．与此相反，当流量为4~6 mL/min时，对于料液中离子半径较小且荷正电较低的Ni^{2+}离子，它在膜内循环次数及与膜面接触的时间都相对充足，促使部分Ni^{2+}离子渗透迁移过膜，导致其截留率下降．综合考虑，扩散渗析过程进料液的最佳流量为6 mL/min．

(A) $Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons [FeF]^{2+}$; $[FeF]^{2+} + F^- \rightleftharpoons [FeF_2]^+$; $[FeF_2]^+ + F^- \rightleftharpoons FeF_3$
$FeF_3 + F^- \rightleftharpoons [FeF_4]^-$; $[FeF_4]^- + F^- \rightleftharpoons [FeF_5]^{2-}$; $[FeF_5]^{2-} + F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}$

(B) $Cr^{3+} + F^- \rightleftharpoons [CrF]^{2+}$; $[CrF]^{2+} + F^- \rightleftharpoons [CrF_2]^+$; $[CrF_2]^+ + F^- \rightleftharpoons CrF_3$

(C) $Ni^{2+} + F^- \rightleftharpoons [NiF]^+$; $[NiF]^+ + F^- \rightleftharpoons NiF_2$

Scheme 3　The complexation principle of the fluorine ion with Fe^{3+}, Cr^{3+} and Ni^{2+} ions

2.1.3　流量比对扩散渗析过程中酸回收和重金属截留的影响　扩散侧与渗析侧流量比对扩散渗析过程也有重要影响，故在保持进料液最佳流量为6 mL/min的条件下，考察了扩散侧与渗析侧流量比对扩散渗析过程酸回收浓度和回收率的影响．

由图3(A)和(B)可以看出，当扩散侧流量从6 mL/min分别提升至9和12 mL/min时，即扩散侧与渗析侧流量比从1∶1提升至1.5∶1和2∶1时，相同时间内扩散侧回收的酸浓度下降，并且达到动态平衡时混酸的回收浓度也相应下降，从3.94 mol/L(流量比为1∶1)下降至2.91 mol/L(流量比为2∶1)，但是酸的回收率随流量比增大先升高后略微下降，从67.3%(流量比为1∶1)先升至69.5%(流量比为1.5∶1)，后降至67.5%(流量比为2∶1)．这是由于扩散侧流量增大时，相同时间内扩散侧循环的纯水量显著增加，使得迁移透过膜进入扩散侧的酸浓度相对下降，同时导致膜两侧的浓度差增大，进而加快渗析侧进料液中阴离子的迁移速率，缩短扩散渗析达到动态平衡的时间，从360 min(流量比为1∶1)下降至210 min(流量比为1.5∶1和2∶1)，从而提高酸的回收率．然而，当流量比从1.5∶1进一步提高至2∶1时，会导致膜两侧的渗透压差增幅较大，由此加剧扩散侧的反向“水渗透”现象[34]，使渗析侧进料液中的离子浓度降低，反过来又减小膜两侧的浓度差，进而降低进料液中阴离子的扩散速率，反而使酸的回收率略微下降．

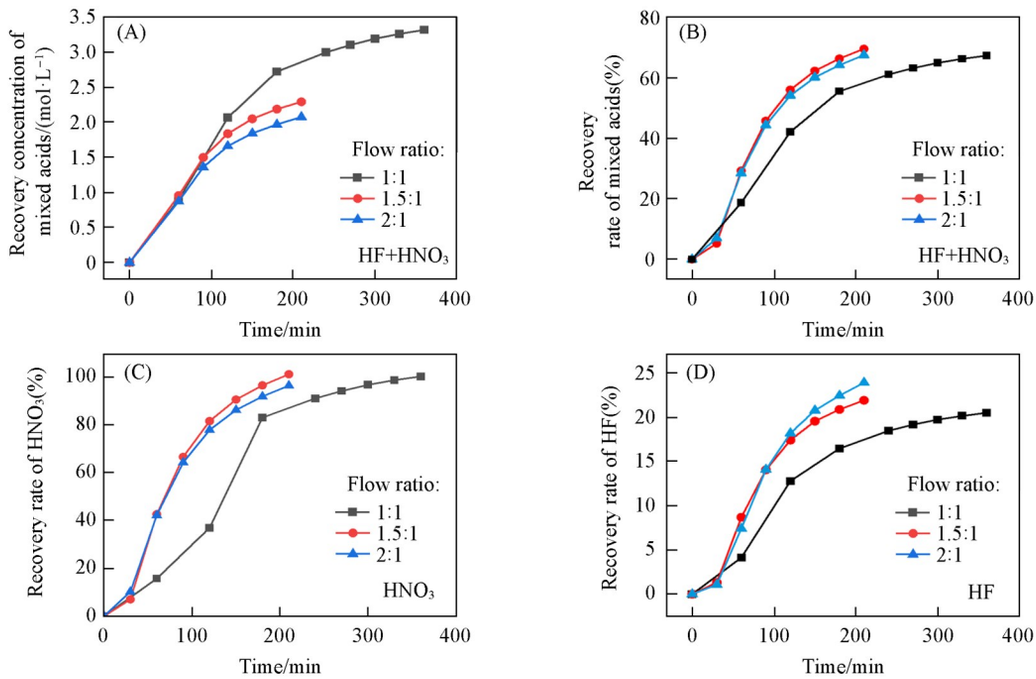


Fig. 3　Effect of flow ratio on recovery concentration of mixed acids(A) and recovery rates of mixed acids(B), HNO_3(C), and HF(D)

从图3(C)和(D)可以看出，硝酸回收率超过95%，而氢氟酸的回收率仅有20%~25%. 这是由于进料液为模拟不锈钢酸洗溶液，由3 mol/L HNO_3、2 mol/L HF、30 g/L Fe^{3+}、5 g/L Cr^{3+}和5 g/L Ni^{2+}组成，其中Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+}重金属离子分别来自于九水合硝酸铁、九水合硝酸铬和六水合硝酸镍，故进料液中含有大量的硝酸根离子，使得膜两侧的硝酸根离子浓差大，跨膜传质强、扩散快，大量硝酸根离子快速从渗析侧迁移透过膜进入扩散侧，并在静电力作用下吸引离子半径很小的H^+同步迁移至扩散侧，从而实现硝酸的高回收率. 氟元素的吸电子能力很强，且F^-离子半径小，故HF之间的共价键稳定，在水溶液中不容易电离，其解离程度远低于硝酸[33]，大多数氢氟酸以分子形式存在，而少数解离的F^-又很容易与3种重金属离子形成络合物(Scheme 3)，使得膜两侧的F^-离子浓度差很小，跨膜传质推动力弱，致使F^-离子的扩散数量和速率都远远小于硝酸根，最终导致氢氟酸的回收率大幅低于硝酸.

由图4可以看出，渗析侧与扩散侧的流量比对重金属的截留也有一定的影响. 由于道南效应，Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+}重金属离子在静电排斥作用下很难透过阴离子交换膜，故它们的截留率都超过96%. 一方面，扩散侧纯水流量的增大来源于泵操作压力的增加；另一方面，当扩散侧纯水流量大于渗析侧料液流量时，单位时间内膜面流经的纯水量增大. 因此，在二者协同作用下，扩散侧纯水的跨膜反向渗透加强，进而增大渗析侧进料液体积、降低重金属离子的浓度，相应地金属离子截留率下降. 值得注意的是，Fe^{3+}和Cr^{3+}离子的截留率略高于镍离子. 当渗析侧与扩散侧流量比为1:1时，Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+}离

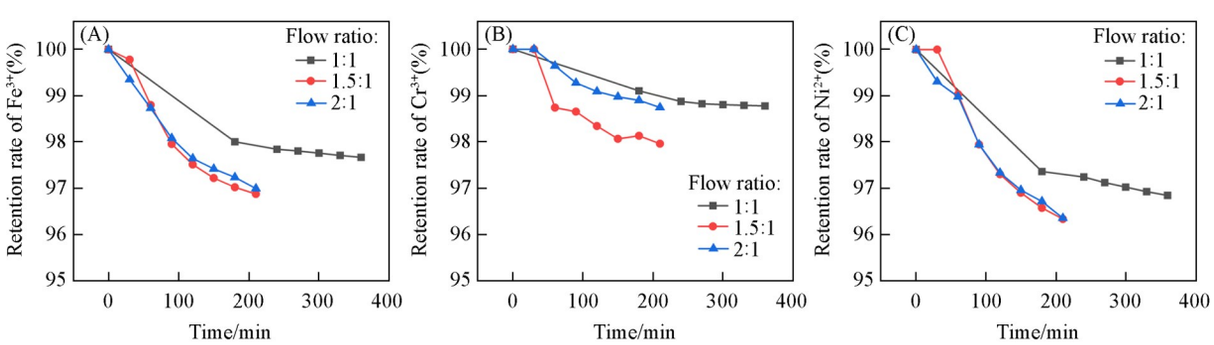


Fig. 4　Effect of flow ratio on the retention rate of Fe^{3+}(A), Cr^{3+}(B) and Ni^{2+}(C)

子的截留率分别为97.7%、98.8%和96.8%；当在流量比为1.5∶1时，它们的截留率分别为97.0%（铁）、98.0%（铬）和96.4%（镍）. 虽然金属离子半径为$Ni^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+}$[2,20,35,36]，但是铁和铬离子很容易与氟离子络合分别生成六级和三级络合物（如Scheme 3所示），它们的半径远大于镍离子半径；另一方面，正三价铁和铬离子的电正性略高于正二价镍离子，使得阴离子交换膜对正三价铁和铬离子的静电排斥效应也略高于正二价的镍离子. 因此，在尺寸筛分和静电排斥双重效应作用下，扩散渗析过程阴离子交换膜对铁和铬离子的截留率略高于镍离子.

2.2 三步沉淀法回收重金属工艺

2.2.1 *第一步选择性沉淀工艺优化* 常温下，氢氧化铁、氢氧化铬和氢氧化镍的溶度积都很低，分别为2.79×10^{-39}，4.32×10^{-31}和2.00×10^{-15}，显然铁、铬和镍离子都易发生水解沉淀反应，尤其铁和铬离子的沉淀速率要远高于镍离子，且3种离子初步开始沉淀的pH值分别约为1.4，4.9和7.7. 另一方面，铁、铬和镍离子也可以与F^-发生络合反应（Scheme 3），它们与氟离子形成的一级络合物稳定常数$lg\beta1$分别为11.9，5.2和2.7，故铁离子比较容易发生络合反应且形成的络合物稳定，其次是铬，而镍离子较难络合且形成的络合物容易解离. 因此，采用复合沉淀剂KOH和KF对渗析残液中的3种重金属离子进行选择性沉淀，通过水解反应与络合反应的协同作用使铁和铬离子与附加值高的镍离子实现高选择性分离，并考察了pH值对3种重金属离子沉淀率的影响.

考察了复合沉淀剂KOH与KF的摩尔浓度比对3种重金属离子选择性分离的影响规律（温度约40 ℃）. 从图5可以看出，随着c(KOH)/c(KF)从1∶1提高至5∶1，铁和铬两种离子的沉淀率快速升高，但是c(KOH)/c(KF)低于3∶1时铁离子的沉淀率低于铬离子；当c(KOH)/c(KF)从5∶1提高至7∶1后，两者的沉淀率基本保持稳定. 对于镍离子，当c(KOH)/c(KF)从1∶1提高至6∶1时，其保留率缓慢增大；当c(KOH)/c(KF)从6∶1提升至7∶1时，其保留率显著增加. 这一现象发生的原因在于，随着c(KOH)/c(KF)的增大，溶液中OH^-浓度增大，游离的铁和铬离子及其含氟络合物（Scheme 3）优先水解生成氢氧化物沉淀的速率加快且量增多，而F^-与两种游离金属离子络合促使所生成氢氧化物沉淀逆向溶解的速率减慢且量更少，从而导致最终保留的氢氧化铁和氢氧化铬沉淀量增加. 虽然氢氧化铁、氢氧化铬的溶度积相差不大，但是铁离子的络合稳定常数远大于铬离子，即铁离子更容易与氟离子络合，尤其在OH^-浓度相比F^-过量不多的情况下，OH^-在优先与渗析残液中游离的HF发生中和反应之后，使溶液中剩余的OH^-量快速减少，而F^-量快速增加且过量，促进了铁离子与氟离子络合生成可溶性FeF_6^{3-}，从而导致氢氧化铁沉淀逆向溶解的量增加，使得铁离子的沉淀率在c(KOH)/c(KF)低于3∶1时低于铬离子. 对于镍离子，无论溶度积还是络合稳定常数，均远远小于铁和铬离子，故水解生成沉淀的速率和量均远远小于铁和铬离子，大部分都以离子形式存在于溶液中. 并且，c(KOH)/c(KF)越高，与游离铁和铬离子发生水解和络合反应的OH^-和F^-离子量也将更多，反过来与Ni^{2+}发生反应的OH^-和F^-离子数量则减少，由此导致渗析残液中镍离子的保留率越高. 从图6可进一步看出，铁和铬两种离子的沉淀率随着pH值升高而升高，而镍离子的保留率则随pH值升高呈下降趋势，这与它们的初始水解沉淀pH值条件基本相一致. 因此，在保持复合沉淀剂组成为c(KOH)/c(KF)=7∶1的条件下，通过控制复合沉淀剂添

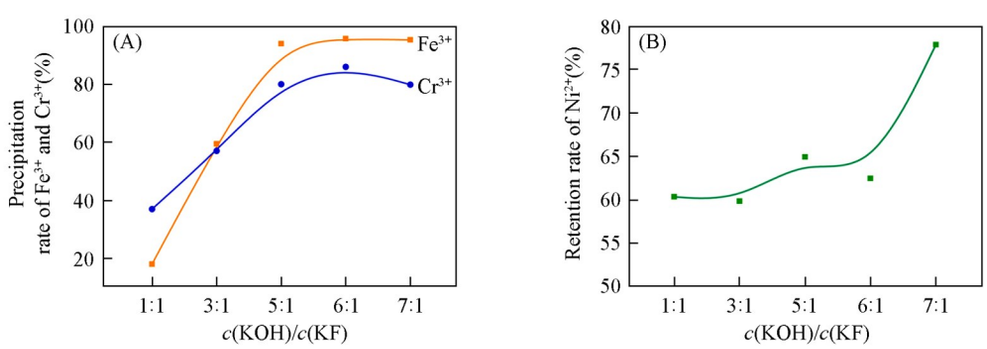


Fig. 5 Effect of composite precipitant composition on precipitation rate of Fe^{3+}, Cr^{3+}(A) and retentation rate of Ni^{2+}(B) during the first-step selective precipitation

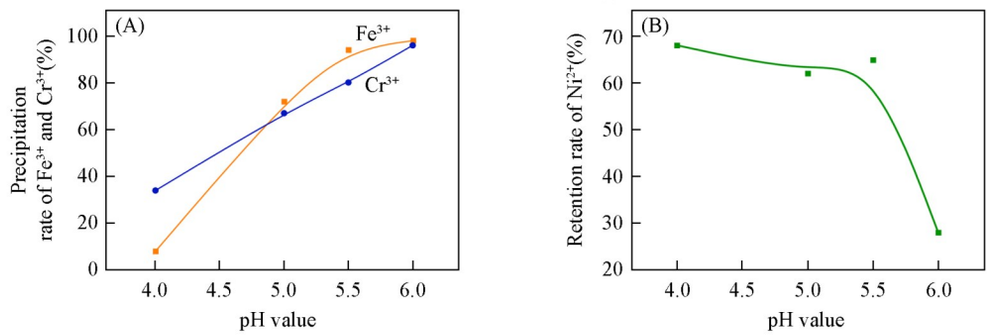


Fig. 6　Effect of pH value on precipitation rate of Fe^{3+}, Cr^{3+}(A) and retention rate of Ni^{2+}(B) during the first-step selective precipitation

加量将废水pH值调节至5.5左右时，3种重金属离子的选择性沉淀分离效果最佳，其中铁和铬离子的沉淀率分别可达95.4%和80.0%左右，而镍离子的保留率也能达到77.9%.

温度是影响反应平衡和速率的重要因素，升高温度会促进溶液中离子的运动，加速反应，但对于放热反应则会使反应平衡常数减小，导致反应逆向进行，故考察了c(KOH)/c(KF)=7∶1条件下温度对3种重金属离子选择性沉淀的影响. 从图7可以看出，当沉淀温度从15 ℃升至60 ℃时，铁和铬离子的沉淀率先下降后升高，分别由96.2%和90.7%降低至89.6%和73.4%，之后在50 ℃处出现转折，当温度升至60 ℃时又分别提高到93.8%和81.5%. 然而，镍离子的保留率随温度升高则持续下降，尤其温度超过50 ℃后下降迅速，从83.3%降至63.7%. 这是由于重金属的沉淀反应(包括络合沉淀和水解沉淀)多为放热反应，反过来沉淀溶解是吸热反应，故当温度升高时会使反应逆向进行，导致沉淀溶解，使铁和铬离子的沉淀率下降. 但是温度升至60 ℃时，Fe^{3+}、Cr^{3+}、OH^-和F^-离子运动速度加快，导致其沉淀反应速率高于沉淀溶解速率，使得沉淀率反而有所上升. 然而，镍离子与铁和铬离子不同，它的水解沉淀溶度积和络合沉淀稳定常数均很小，故其水解沉淀与络合沉淀反应的程度均低且反应慢，但是温度升高时会加速镍离子与OH^-和F^-的碰撞，促使沉淀反应加快，此时温度对沉淀反应占主导作用，导致镍离子的沉淀率反而有所升高，反过来使溶液中镍离子的保留率降低.

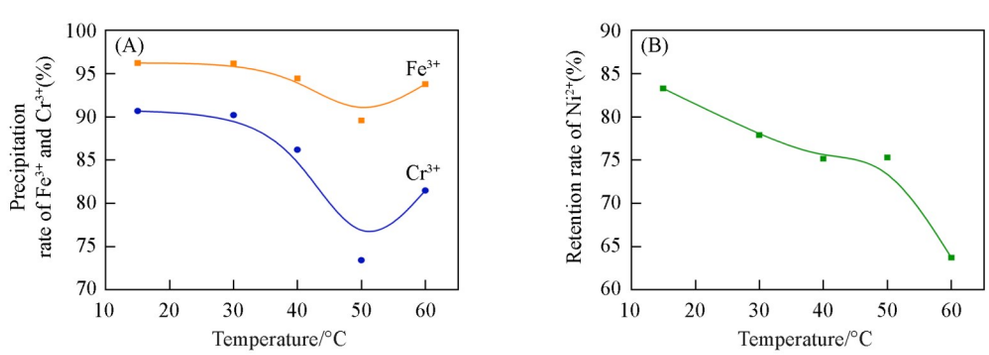


Fig. 7　Effect of temperature on precipitation rate of Fe^{3+} and Cr^{3+}(A) and retentation rate of Ni^{2+}(B) during the first-step selective precipitation

因此，第一步选择性沉淀的最佳温度为15 ℃，复合沉淀剂的最佳摩尔浓度比为c(KOH)∶c(KF)=7∶1，在此条件下3种重金属离子的选择性沉淀效果最佳，铁和铬离子的沉淀率(即回收率)分别高达96.2%和90.7%，而镍离子的保留率也达到83.3%.

2.2.2　*第二步沉淀工艺优化*　第二步沉淀是为了进一步去除第一步选择性沉淀滤液中残留的铁、铬离子及其络合物，以提升渗析残液中Ni^{2+}的纯度. 由于第一步沉淀滤液的pH值为5.5左右，滤液中残存的铁和铬离子主要以溶解性含氟络合离子形式存在，故先对滤液进行酸化，将滤液中的铁和铬离子由溶解性络合态转变为游离态，然后再进行沉淀分离. 由于滤液中残余铁离子量远高于铬离子，同时为了避免引入杂质离子，并且充分沉淀铁离子，以硝酸为酸化剂、KF为沉淀剂，通过两者组合对滤液进

行深度处理，并考察了它们的浓度对残留铁、铬离子去除率和镍离子保留率的影响.

从表1可以看出，滤液中不添加HNO_3时(pH值约为5.0~5.5)，随着络合剂KF浓度从0.2 mol/L提升至0.3 mol/L，铁和铬离子的沉淀率均快速上升，镍离子的保留率则略有下降. 当滤液中添加0.02 mol/L HNO_3时(pH值约为2.5~3.0)，随着络合剂KF浓度从0.3 mol/L升高至0.6 mol/L，铁离子的沉淀率进一步上升，铬离子的沉淀率先上升后下降，而镍离子的保留率则持续下降. 显然，加入微量的硝酸能使滤液中可溶的含氟络合物(如$[FeF_6]^{3-}$)解离并生成FeF_3沉淀，同时使残余的游离Fe^{3+}水解生成$Fe(OH)_3$沉淀(2.2.1节中已证实)，同时添加的F^-也能快速与游离Fe^{3+}络合生成FeF_3沉淀，并且沉淀的量随KF浓度升高而逐渐增加，从而使铁离子的总沉淀率由69.4%提升至98.1%. 由于镍和铬离子的稳定络合常数远低于铁离子，并且镍离子的稳定络合常数更小，故它们与氟离子络合生成沉淀的程度低且量少，使得铬离子的沉淀率仅为3.5%~19.2%，而镍离子的保留率则高达91.5%~99.6%.

Table 1　Effect of HNO_3 and KF concentrations on the precipitation rate of residual Fe^{3+} and Cr^{3+}, and retention rate of Ni^{2+} in the second-step precipitation filter solution

$c(HNO_3)/(mol\cdot L^{-1})$	$c(KF)/(mol\cdot L^{-1})$	Fe^{3+} precipitation rate (%)	Cr^{3+} precipitation rate (%)	Ni^{2+} retention rate (%)
0	0.2	69.4±4.3	3.5±3.5	99.6±3.5
0	0.3	91.3±3.3	8.8±1.6	98.2±2.1
0.02	0.3	93.9±0.9	9.2±1.1	98.7±1.8
0.02	0.4	96.9±1.1	19.2±9.4	97.0±2.9
0.02	0.6	98.1±0.7	13.5±4.0	91.5±1.7

从表2可以看出，虽然经0.02 mol/L HNO_3和0.40 mol/L KF深度处理后，滤液中铁和铬离子的浓度最低，且镍离子的质量分数(即纯度)最高，但是镍离子的浓度只有247.4 mg/L. 不改变HNO_3浓度，仅将KF的浓度降低至0.30 mol/L时，滤液中的镍离子浓度可以达到251.6 mg/L，其损耗相对减少，且纯度仅下降约1%. 因此，综合考虑KF的使用成本和镍离子的损失率，第二步沉淀的最佳工艺为：采用0.02 mol/L HNO_3和0.30 mol/L KF对第一步选择性沉淀的滤液进行深度处理，在此条件下镍离子的保留率高达98.7%(表1)，且纯度可达89.6%(表2).

Table 2　Precipitation effect comparison of the first-step selective precipitation with the second-step precipitation

Filter solution	Precipitation condition	$c(Fe^{3+})/(mg\cdot L^{-1})$	$c(Cr^{3+})/(mg\cdot L^{-1})$	$c(Ni^{2+})/(mg\cdot L^{-1})$	Mass fraction of Ni^{2+}(%)
The first-step precipitation	$c(KOH):c(KF)=7:1$, 15 ℃	68.5±4.0	28.0±1.5	255.0±0.2	72.5±1.7
The second-step precipitation	0.20 mol/L KF	21.0±3.0	27.5±1.0	261.3±1.3	84.2±0.4
	0.30 mol/L KF	5.9±2.3	26.0±0.5	250.5±5.3	88.7±1.6
	0.02 mol/L HNO_3+0.30 mol/L KF	4.2±0.6	25.9±0.3	251.6±4.1	89.6±1.4
	0.02 mol/L HNO_3+0.40 mol/L KF	2.1±0.8	23.0±2.7	247.4±7.4	90.8±2.7
	0.02 mol/L HNO_3+0.60 mol/L KF	1.3±0.4	24.7±1.2	233.3±4.2	89.9±1.6

2.2.3　*第三步沉淀工艺优化*　由于氢氧化镍的溶度积常数比较低(约2.0×10^{-15})，其初始沉淀的pH值最低需达到7.7左右，同时镍离子与氟离子络合的稳定常数非常低，难以发生络合反应使其沉淀，故为了充分回收滤液中的镍离子，本文通过添加KOH调节滤液pH值，使镍离子发生水解反应生成氢氧化镍沉淀实现回收，并考察了滤液pH值对镍回收率的影响. 从图8可以看出，镍的回收率随着滤液pH值的升高而升高，当pH值从9升至10时，其回收率从95.7%快速增至99.5%；当pH值从10升至12时，镍回收率基本趋于稳定，基本保持在

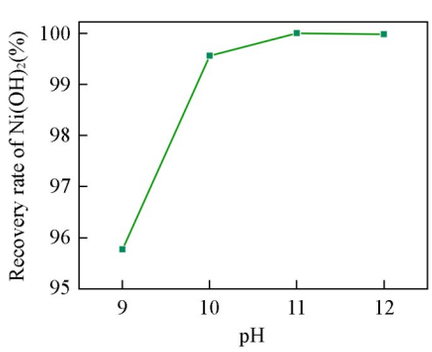


Fig. 8　Effect of pH value of filter solution on the nickle recovery rate during the third-step precipitation

99.5%~99.8%. 显然，通过KOH的水解反应可以高效回收滤液中金属镍，并且最佳的沉淀pH值为11左右，在此条件下基本可以实现滤液中镍的全部回收.

3 结　论

采用“扩散渗析+三步沉淀”组合法对不锈钢酸洗废水进行资源化处理，并考察了离子交换膜种类、废水进料流量及扩散侧/渗析侧流量比对扩散渗析过程混酸回收率和重金属截留率的影响，探究了沉淀剂组成、沉淀温度和pH值等对3种重金属回收率的影响，最终获得了耦合的优化工艺.（1）扩散渗析过程的最佳条件为：采用潍坊天维公司的TWDDA3S阴离子交换膜，废水进料流量为6 mL/min，扩散侧与渗析侧流量比为1.5∶1，在此条件下硝酸与氢氟酸的总回收率最高可达69.5%，同时铁、铬和镍3种重金属离子的截留率分别达到97.0%、98.0%和96.4%；（2）第一步沉淀的最佳工艺为：复合沉淀剂组成为c(KOH)∶c(KF)=7∶1，沉淀温度为15 ℃，在此条件下重金属铁和铬的回收率分别达96.2%和90.7%；（3）第二步沉淀的最佳工艺为：采用0.02 mol/L HNO_3和0.30 mol/L KF对第一步沉淀滤液进行深度处理，在此条件下镍离子的保留率和纯度分别达98.7%和89.6%；（4）第三步沉淀的最佳工艺为：通过KOH将滤液pH值控制在11左右，在此条件下基本实现镍的全部回收.

该组合方法过程简单，操作简便，能耗低，高浓度混酸和重金属回收率高，是一种绿色高效的废酸液资源化处理方法，其经济、环境和社会效益显著，具有巨大的工业化应用潜力.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250370.

参　考　文　献

[1] Zhang P. L., Du Q. J., Zhang K. X., Tian W. T., *Environ. Sci.*, **2024**, *45*(11), 6336—6343(张攀路, 都沁军, 张凯旋, 田文涛. 环境科学, **2024**, *45*(11), 6336—6343)
[2] Li L. F., Caenen P., Daerden M., Vaes D., MeersG., Dhondt C., Celis J.P., *Corros. Sci.* **2005**, *47*(5), 1307—1324
[3] Gálvez J. L., Dufour J., Negro C., Negro F.,Mateos L., *Chem. Eng. J.*, **2008**, *136*(2/3), 116—125
[4] Yang C. J., *Study on the Resource Recovery Treatment Technology of Stainless Steel Pickling Wastewater*, Nanjing University, Nanjing, **2012**(杨才杰. 不锈钢酸洗废水资源化处理技术研究, 南京: 南京大学, **2012**)
[5] Nielsen L., Møller P. M., *Advanced Surface Technology: A Holistic View on the Extensive and Intertwined World of Applied Surface Engineering*, **2013**
[6] Agrawal A., Sahu K. K., J. Hazard. *Mater.*, **2009**, *171*(1—3), 61—75
[7] Regel-Rosocka M., *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *177*(1—3), 57—69
[8] Yang C. J., Liu F. Q., Hou P., Li A. M., *Ind. Water Treat.*, **2011**, *31*(11), 1—5(杨才杰, 刘富强, 侯鹏, 李爱民. 工业水处理, **2011**, *31*(11), 1—5)
[9] Kobuchi Y., Motomura H., Noma Y., Hanada F. J., *J. Membr. Sci.*, **1986**, 27, 173—179
[10] Suk J. O., Seung-Hyeon M., Davis T., *J. Membr. Sci.*, **2000**, *169*(1), 95—105
[11] Xu T., Yang W., *J. Hazard. Mater.*, **2004**, *109*(1—3), 157—164
[12] Negro C., Blanco M. A., Lopez-Mateos F., De Jong A. M., *Sep. Sci. Technol.*, **2001**, *36*(7), 1543—1556
[13] Xu T. W., Yang W. H., Zhang Y. P., Wang Z. Z., Liu Z. M., Membr. Sci. Technol., **2002**, *22*(5), 46—51(徐铜文, 杨伟华, 张玉平, 王志征, 刘兆明. 膜科学与技术, **2002**, *22*(5), 46—51)
[14] Fu W., *Environ. Pollut.*, **2004**, *26*(3), 227—228(付伟. 环境污染与防治, **2004**, 26(3), 227—228)
[15] Zhao J. X., He H., Ma H. Z., Li X. M., *Iron Steel Vanadium Titanium*, **2010**, *31*(1), 84—87(赵俊学, 贺慧, 马红周, 李小明. 钢铁钒钛, 2010, *31*(1), 84—87)
[16] Gerhard F., Herbert K., Wilfried S., Franz S., *Process for Obtaining or Recovering Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from Stainless Steel Pickling Solutions*. EP20110718235, 2011-04-18
[17] Gerhard F., Herbert K., Wilfried S., Fabian S., *Method for Obtaining or Recovering Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from Solutions of Stainless Steel Pickling Systems*, EP20110718235, 2011-04-18
[18] Li X. M., Li W. F., Wang S. J., Cui Y. R., Zhao J. X., Zeng Y., Li. F., *Advanced Materials Research*, **2012**, 518—523, 2956—2960
[19] Zeng Y., Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, **2011**, 58—62(曾媛. 活性炭吸附法处理不锈钢酸洗废水研究, 西安: 西安建筑科技大学, **2011**, 58—62)
[20] RöGener F., Sartor M., BáN A., Buchloh D., Reichardt T., *Resour. Conserv. Recy.*, **2012**, 60, 72—77
[21] Dufour J., Negro C., Heras F., López-Mateos F., *ISIJ Int.*, **2001**, *41*(7), 801—806

[22] Heras F., Dufour J., Lopez-Delgado A., Negro C., Lopez-Mateos F., *Environ. Eng. Sci.*, **2004**, *21*(5), 583—590
[23] Hermoso J., Dufour J., Galvez J. L., Negro C., Lopez-Mateos F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*(15), 5750—5756
[24] Zhou G. S., Yu G. A., *Baosteel Technology*, **2003**, (Suppl.), 1—2(周光升, 俞国安. 宝钢技术, **2003**, (增刊), 1—2)
[25] Forsberg K. M., Rasmuson Å. C., *Miner. Eng.*, **2007**, *20*(9), 950—955
[26] Tjus K., Bergstrom R., Fortkamp U., Forsberg K., Rasmuson Å. R., *Development of a Recovery System for Metals and Acids from Pickling Baths Using Nanofiltration and Crystallization*, IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., **2010**, 10
[27] Deng M. C., Jin W. Q., *Membrane Technology Handbook*(*2nd Edition*), Chemical Industry Press, Beijing, **2021**(邓麦村, 金万勤. 膜技术手册(第二版). 北京: 化学工业出版社, **2021**)
[28] Zhang X., *Theoretical and Applied Reserch on Diffusion Dialysis*, University of Science and Technology of China, **2014**(张旭. 扩散渗析的理论与应用研究, 合肥: 中国科学技术大学, **2014**)
[29] GB/T 21057-2007, *Inorganic Chemical for Industrial Use-General Method for Determination of Fluorine Content-Ion Selective Electrode Method*, Standards Press of China, Beijing, **2007**(GB/T 21057-2007, 无机化工产品中氟含量测定的通用方法 —— 离子选择性电极法, 北京: 中国标准出版社, **2007**)
[30] HJ/T 345-2007, *Water Quality-Determination of Iron-Phenanthroline Spectrophotometry*, Standards Press of China, Beijing, **2007**(HJ/T 345-2007, 水质铁的测定邻菲啰啉分光光度法(试行), 北京: 中国标准出版社, **2007**)
[31] GB 7466-87, *Water Quality-Determination of Total Chromiun*, Standards Press of China, Beijing, **1987**(GB 7466-87, 水质总铬的测定, 北京: 中国标准出版社, **1987**)
[32] GB 11910-89, *Water Quality-Determination of Nickel-Dimethylglyoxime Spectrophotometric Method*, Standards Press of China, Beijing, **1989**, 12(GB 11910-89, 钢铁及合金镍含量的测定丁二酮肟分光光度法, 北京: 中国标准出版社, **1989**, 12)
[33] Nie Y. G., *Journal of Chuanbei College of Education*, **2002**, (4), 92—93(聂耀光. 川北教育学院学报, **2002**, (4), 92—93)
[34] Wu Y., Wang P., Zhang G., Li X., *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, *179*, 86—93
[35] Liu Y., Deng Y. Y., Zhang Q., Liu H., *Sci. Total Environ.*, , **2021**, *757*, 143901
[36] Xiao H., Chen Q., Cheng H. R., Li X. M., Qin W. M., Chen B. S., Xiao D., Zhang W. M., *J. Membr. Sci.*, **2017**, *537*, 111—118

(Ed.: H, K, M)