

徐守疆, 刘咏, 李国才, 等. 单价选择性电渗析回收铅酸蓄电池拆解废酸试验[J]. 净水技术, 2024, 43(6):127-134,195.

XU S J, LIU Y, LI G C, et al. Experiment of monovalent selective electro dialysis for recovery of waste acid from disassembled lead-acid batteries [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(6):127-134,195.

## 单价选择性电渗析回收铅酸蓄电池拆解废酸试验

徐守疆<sup>1</sup>, 刘咏<sup>2,\*</sup>, 李国才<sup>1</sup>, 张传亮<sup>1</sup>, 邵天宝<sup>3</sup>, 吴英震<sup>3</sup>

(1. 泉州市海丝节水科技有限公司, 福建泉州 362000; 2. 天津市生态环境科学研究院, 天津 300191; 3. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

**摘要** 研究针对北方某铅酸蓄电池回收厂拆解废铅酸蓄电池车间的拆解废酸进行单价选择性电渗析回收试验, 并考察了操作电流密度、电压及流量对单价选择性电渗析工艺的影响, 以期为铅酸蓄电池回收工业清洁生产提供技术支持。在电压为 5 V, 电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>, 进水流量为 150 L/h, 电渗析装置运行时间为 48 min 的条件下, 回收室中 H<sup>+</sup> 透过率可达到 80%, 单价选择性电渗析对 H<sup>+</sup> 有较高透过率。同时, 单价选择性电渗析对金属离子保持较低的泄漏率, Pb<sup>2+</sup> 泄漏率为 0.6%, Zn<sup>2+</sup> 泄漏率为 2.8%, Cd<sup>2+</sup> 泄漏率为 1.8%。研究实现了对废铅酸蓄电池拆解废酸中 H<sup>+</sup> 与重金属离子的选择性分离的目标。

**关键词** 单价选择性电渗析 铅酸蓄电池 废硫酸 酸性重金属废水 酸回收 选择性分离

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)06-0127-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.06.015

## Experiment of Monovalent Selective Electro dialysis for Recovery of Waste Acid from Disassembled Lead-Acid Batteries

XU Shoujiang<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>2,\*</sup>, LI Guocai<sup>1</sup>, ZHANG Chuanliang<sup>1</sup>, SHAO Tianbao<sup>3</sup>, WU Yingzhen<sup>3</sup>

(1. Quanzhou Haisi Water-Saving Technology Co., Ltd., Quanzhou 362000, China;

2. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China;

3. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR<Tianjin>, Tianjin 300192, China)

**Abstract** In order to provide technical support for the clean production of lead-acid battery recycling industry, this study investigated the effects of current density, voltage and flow rate on the single-unit selective electro dialysis process of a lead-acid battery recycling plant in northern China. Under the conditions of voltage of 5 V, current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, influent flow rate of 150 L/h and operation time of electro dialysis unit of 48 min, the H<sup>+</sup> transmittance in the recovery chamber could reach 80%, and the unit price selective electro dialysis had a higher transmittance to H<sup>+</sup>. At the same time, univalent selective electro dialysis maintained a low leakage rate for metal ions, with Pb<sup>2+</sup> leakage rate of 0.6%, Zn<sup>2+</sup> leakage rate of 2.8%, and Cd<sup>2+</sup> leakage rate of 1.8%. In this study, the objective of selective separation of H<sup>+</sup> from heavy metal ions in waste acid disassembly of lead-acid batteries was achieved.

**Keywords** monovalent selective electro dialysis lead-acid battery waste sulfuric acid acid heavy metal wastewater acid recycling selective separation

[收稿日期] 2023-11-28

[基金项目] 国家重点研发计划(2023YFE0101000)

[作者简介] 徐守疆(1977—),男,工程师,主要从事离子交换膜材料技术研究工作,E-mail:13820600676@163.com。

[通信作者] 刘咏,男,高级工程师,E-mail:ly13516195979@163.com。

由于铅酸蓄电池生产成本低、稳定性高、寿命长,它在储能和能源供应设备中的应用非常广泛<sup>[1]</sup>。但在反复充放电后,由于硫化、钝化、腐蚀等原因,电池内化学反应的速度与灵敏度逐渐降低,铅酸蓄电池在使用 2~4 年后往往需要更换。我国每

年仅由机动车、船舶替换的铅酸蓄电池数量就多达数十万个,且随着新能源汽车行业的快速发展,废旧铅酸蓄电池数量以8%的速率逐年增长<sup>[2]</sup>。对废旧铅酸蓄电池进行处理并回收,既可以保护自然环境,又可充分利用废弃资源,是实现可持续发展的必然要求<sup>[3]</sup>。

目前,我国废旧铅酸蓄电池处理及回收行业仍处于起步阶段,处理规模小,回收技术仍有待提升。

废弃铅酸蓄电池含有大量酸性废液,其硫酸浓度较高且含有大量金属离子杂质<sup>[4]</sup>。我国废硫酸处理大部分使用中和法处理,产生大量硫酸钙废渣,且废酸本身作为一种硫资源也被浪费<sup>[5]</sup>。目前,常见的废硫酸回收工艺包括萃取法<sup>[6]</sup>、浓缩法<sup>[7]</sup>、高温裂解法<sup>[8]</sup>等,其工艺对比如表1所示。适宜的废硫酸回收技术在处理过程中可同时实现硫酸增浓与杂质去除,取得良好的环境效应与经济效益<sup>[9]</sup>。

表1 废酸回收工艺对比

Tab. 1 Comparison of Waste Acid Recovery Processes

比较项目	石灰石中和法	萃取法	浓缩法	高温裂解法
基本原理	酸碱中和反应	利用溶剂提取废酸中残酸成分	加热废酸,使其中有有机物发生反应后除去	在1 000 ℃下废硫酸裂解为SO <sub>2</sub>
投资成本	较低	较高	高	相对较低
适用场合	处理方式粗犷,适用范围广	废硫酸、废硝酸等与萃取剂具有较高适应性的废酸	低浓度废酸,主要用于废硫酸分离	流量高、浓度高的废硫酸处理
优势	工艺简单成熟可靠	回收效率高	技术成熟,流程短,应用广	成熟可靠,产品纯度高,无二次污染
劣势	有污染,浪费资源	萃取剂要求苛刻	操作复杂,浓缩后酸品质不稳定	设备易堵塞

电渗析技术利用电场力作用,使溶液中不同价态的阴、阳离子选择性地透过离子交换膜,达到溶液与溶质有效分离、提纯和浓缩<sup>[10]</sup>。相对于其他方法,电渗析技术对废酸中的金属离子有较好的截留效果,在废酸处理过程中具有显著优势<sup>[11]</sup>。而单价选择性电渗析在具有电渗析技术优势的同时,还可对单价离子与多价离子选择性分离<sup>[12]</sup>。王娟等<sup>[6]</sup>用单价阳膜电渗析法回收铅酸蓄电池厂化成车间废酸,使用单价阳离子交换膜来分离废水中的H<sup>+</sup>与Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>,其考察了操作电流密度、初始铁离子浓度以及初始硫酸浓度对硫酸回收率的影响,结果表明单价选择性电渗析技术有望满足蓄电池厂处理要求,而单价阳离子交换膜对含有镉离子(Cd<sup>2+</sup>)、锌离子(Zn<sup>2+</sup>)、铅离子(Pb<sup>2+</sup>)等金属离子的电池拆解液废酸的处理效果有待探索。

本研究针对北方某铅酸蓄电池回收厂拆解废铅酸蓄电池车间的拆解废酸进行回收试验,考察单价阳离子交换膜的电渗析分离效果,考察了操作电流密度、电压及流量对单价选择性电渗析工艺处理废铅酸蓄电池车间的拆解污酸的影响,以期实现回收废酸、节省中和过程药剂消耗的目的,为工业清洁生产提供技术支撑。

## 1 试验

### 1.1 废酸水质与处理要求

本试验针对北方某铅酸蓄电池回收厂废铅酸蓄电池拆解车间的拆解废酸。水质检查分析显示,其废酸中硫酸质量分数约为1.5%,主要重金属离子包括Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>,质量浓度分别为50、16、10 mg/L。

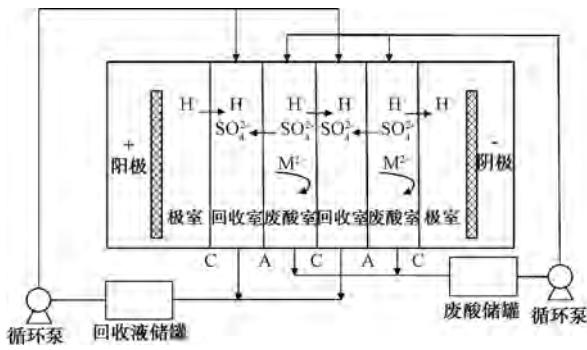
根据废酸水质检查报告,用去离子水、浓硫酸、无水硫酸镉、无水硫酸锌、无水硫酸铅进行调配,模拟废铅酸蓄电池车间拆解废酸用于选择性电渗析分离试验。参考已有研究文献及铅酸蓄电池回收厂需求<sup>[6-7]</sup>,本试验处理要求为H<sup>+</sup>透过率大于80%,重金属离子泄漏率小于20%。

本试验使用试剂包括:硫酸钠、亚硫酸钠、硫酸锌,采购于天津希恩思奥普德科技有限公司,试剂纯度为分析纯;硫酸铅、硫酸镉及浓硫酸,采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,试剂纯度为分析纯;去离子水,试验室净水设备(Milli-RO Plus)制取。

本试验剩余废酸通过石灰石中和法处理后排放。

### 1.2 选择性电渗析试验原理及装置

试验所用电渗析装置如图1所示。选择性电渗析可选择性分离单、多价阳离子,电渗析过程中,在直流电场的作用下,废酸室中H<sup>+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>向



注:C—阳离子交换膜;A—阴离子交换膜。

图1 选择性电渗析试验装置

Fig. 1 Experimental Device of Selective Electrodialysis

阴极移动,单价选择性阳膜阻止二价金属离子透过,只有 H<sup>+</sup> 透过阳膜进入回收室;废酸室中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在直流电场作用下向阳极移动透过阴膜至回收室。进入回收室后, H<sup>+</sup> 被阴膜阻隔, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被阳膜阻隔,随着电渗析时间的延长,回收室内的硫酸浓度升高,废酸室内硫酸浓度降低,金属离子则被截留在废酸室中,由此实现废酸的分离纯化。

试验装置内的废酸室与废酸储罐连接,回收室与回收液储罐连接,通过循环泵实现物料循环。试验采用日本旭硝子株式会社生产的单价选择性阳离子交换膜和阴离子交换膜,具体性能参数如表 2 所示。

表2 离子交换膜参数

Tab. 2 Parameters of Ion Exchange Membranes

离子交换膜比较项目	主要材质	厚度/ $\mu\text{m}$	离子交换容量/ ( $\text{mequiv} \cdot \text{g}^{-1}$ )	表面电阻/ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	迁移数
单价选择性阳离子交换膜	聚乙烯胺盐类膜材料	100~120	1.6	10	>0.97 (t-Na <sup>+</sup> )
阴离子交换膜	聚乙烯磺酸盐类膜材料	120~150	2.2	3	>0.96 (t-Cl <sup>-</sup> )

### 1.3 试验方法

开始试验前在废酸储罐中加入废酸模拟液,回收液储罐内加入去离子水,使用质量分数约为 3% 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为阳极液与阴极液。开启循环泵进出口阀门,启动循环泵,调节流量计至目标流量,经过 5 min 循环后给设备加电,缓慢调节电压、电流至试验目标。启动后在试验目标条件运行 10 min 后,每隔 15 min 取样一次,并测量废酸室酸度,计算 H<sup>+</sup> 透过率。当 H<sup>+</sup> 透过率为 80% 时,停止试验,对重金属泄漏率、选择性电渗析的选择透过性、选择透分离效率等指标进行分析。试验过程中记录运行电流、电压,对电渗析电流效率及能耗指标进行分析。试验完成后,排净废酸储罐和回收液储罐,放入 3 L 去离子水冲洗设备和管道,反复冲洗 2~3 次后,继续下一组试验。

试验通过改变电压(5、10、15、20 V 及 25 V)、电流密度(10、15、20 mA/cm<sup>2</sup> 及 25 mA/cm<sup>2</sup>)及进水流量(50、100、150 L/h 及 200 L/h),考察 3 种因素对拆解废铅酸蓄电池车间的拆解废酸处理效果的影响,考察单价选择性电渗析对废铅酸蓄电池拆解废酸的适用性。

### 1.4 分析及计算方法

采用酸碱滴定法测定 H<sup>+</sup> 浓度;通过电感耦合等离子体质谱法测量金属离子浓度。

电渗析试验离子的透过率/泄漏率按式(1)<sup>[13]</sup>

计算。

$$\eta_i = \frac{C_{i0} - C_{ii}}{C_{i0}} \quad (1)$$

其中: $\eta_i$  ——离子  $i$  的透过率/泄漏率;

$C_{i0}$ 、 $C_{ii}$  ——废酸室中离子  $i$  的初始、最终物质的量浓度, mol/L。

电渗析试验, H<sup>+</sup> 对重金属离子 M<sup>2+</sup> (Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 的选择透过性系数按式(2)<sup>[14]</sup> 计算。

$$P_{M^{2+}}^{H^+} = \frac{\Delta C_{H^+} / C_{H^+0}}{\Delta C_{M^{2+}} / C_{M^{2+}0}} \quad (2)$$

其中: $P_{M^{2+}}^{H^+}$  ——H<sup>+</sup> 对重金属离子 M<sup>2+</sup> 的选择透过性系数;

$\Delta C_{H^+}$ 、 $\Delta C_{M^{2+}}$  ——电渗析试验前后废酸室中 H<sup>+</sup>、M<sup>2+</sup> 的物质的量浓度差, mol/L;

$C_{H^+0}$ 、 $C_{M^{2+}0}$  ——电渗析装置废酸室中 H<sup>+</sup>、M<sup>2+</sup> 的初始物质的量浓度, mol/L。

电渗析试验过程中, H<sup>+</sup> 对重金属离子 M<sup>2+</sup> 的选择透分离效率按式(3) 计算。

$$S_{M^{2+}}^{H^+} = \frac{\frac{C_i(M^{2+})}{C_0(M^{2+})} - \frac{C_i(H^+)}{C_0(H^+)}}{\left[1 - \frac{C_i(H^+)}{C_0(H^+)}\right] + \left[1 - \frac{C_i(M^{2+})}{C_0(M^{2+})}\right]} \times 100\% \quad (3)$$

其中:  $S_{M^{2+}}^{H^+}$  ——膜的离子选择性分离效率;

$C_0(H^+)$ 、 $C_i(H^+)$  —— $H^+$  在废酸室的初始、最终物质的量浓度, mol/L;

$C_0(M^{2+})$ 、 $C_i(M^{2+})$  —— $M^{2+}$  在废酸室的初始、最终物质的量浓度, mol/L。

电渗析试验电流效率按式(4)计算。

$$\eta = \frac{(C_i V_i - C_0 V_0) Z F}{N \int_0^t I dt} \times 100\% \quad (4)$$

其中:  $\eta$  ——电流效率;

$C_0$ 、 $C_i$  —— $H^+$  在回收室的初始、最终物质的量浓度, mol/L;

$V_0$ 、 $V_i$  —— $H^+$  在回收室的初始、最终体积, L;

$Z$  —— $H^+$  化合价;

$F$  ——法拉第常数, 96 485 C/mol;

$N$  ——电渗析器中的膜对数;

$I$  ——电流强度, A。

电渗析试验直流电耗按式(5)计算。

$$E = \int_0^t U I dt \quad (5)$$

其中:  $E$  ——直流电耗, kW·h;

$U$  ——膜对电压, V;

$t$  ——时间, h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电压对单价选择性电渗析分离效率的影响

控制废液室与回收室进水流量为 200 L/h, 在定电压运行模式下, 调节电压分别为 5、10、15、20、25 V, 当  $H^+$  透过率为 80% 时, 停止试验, 记录试验运行时间。分析电压对单价选择性电渗析离子泄漏率、选择透过性系数、选择性分离效率、电流效率及运行能耗造成的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2(a) 可知, 运行时间随电压增加出现下降, 高电压下电场力更强, 加快了  $H^+$  的迁移速度, 使  $H^+$  透过率在更短时间内达到 80%。由图 2(b) 可知, 3 种重金属离子泄漏率随电压增加逐渐升高, 且在电压超过 15 V 后重金属离子泄漏率的升高速率明显提高。电压增大引起离子驱动力的增加, 但电压超过 15 V 后, 短时间内离子来不及迁移而引起浓差极化, 重金属在膜表面浓度增加, 引起其泄漏率

的增加。当电压达到 25 V 时,  $Zn^{2+}$  泄漏率已经超过 20%, 已无法满足分离要求。由图 2(c) 和图 2(d) 可知, 选择透过性系数和离子选择性分离效率均随着  $H^+$  透过率与重金属离子泄漏率变化而变化, 呈现出随电压增加而降低的趋势。稳压状态下, 低电压的处理效果较好, 超出 15 V 后单价选择性阳离子交换膜对重金属离子的选择性显著降低。

对比单价选择性阳离子交换膜对 3 种金属离子截留效果, 可以看到其对  $Pb^{2+}$  具有更明显的截留效果。在电压为 5 V 时, 其对  $Pb^{2+}$  的选择透过性系数  $P(H^+/Pb^{2+})$  可达约 88.8,  $P(H^+/Zn^{2+})$  为 12.7,  $P(H^+/Cd^{2+})$  为 14.5, 选择性分离效率  $S(H^+/Pb^{2+})$  可达 97.7%,  $S(H^+/Zn^{2+})$  和  $S(H^+/Cd^{2+})$  分别为 85.4% 和 87.1%。单价选择性阳离子交换膜基于静电排斥与水合能效应两种分离机理实现阳离子选择性分离<sup>[15]</sup>。 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  均为二价阳离子, 所带电荷量相同, 其选择透过性差异主要由各离子水合能差异决定。金属离子电负性是影响金属离子水合能的主要因素, 较高的金属离子电负性使得其具有更大的水合能。3 种金属离子的电负性由大到小为  $Pb^{2+}$  (1.8)、 $Cd^{2+}$  (1.69)、 $Zn^{2+}$  (1.65)<sup>[16]</sup>, 与试验中离子选择透过性系数相符, 单价选择性阳离子交换膜对  $Pb^{2+}$  截留效果最高<sup>[17]</sup>。

此外由图 2(e) 可知, 随电压升高, 电渗析过程的电流效率先增加, 在电压超过 15 V 后降低。此现象与文献<sup>[7]</sup>报道结果相同, 是由于离子驱动力增加后, 短时间内离子来不及迁移, 部分水发生电解, 从而使电流效率降低<sup>[15]</sup>。由图 2(f) 可知, 随电压升高, 电渗析过程能耗逐渐增加。

综上所述, 最佳运行条件为 5 V, 此时运行时间为 75 min,  $Pb^{2+}$  泄漏率为 0.9%、 $Zn^{2+}$  泄漏率为 6.3%、 $Cd^{2+}$  泄漏率为 5.5%,  $P(H^+/Pb^{2+})$ 、 $P(H^+/Zn^{2+})$  和  $P(H^+/Cd^{2+})$  分别为 88.8、12.7 和 14.5,  $S(H^+/Pb^{2+})$ 、 $S(H^+/Zn^{2+})$  和  $S(H^+/Cd^{2+})$  分别为 97.7%、85.4% 和 87.1%, 电流效率为 45%, 能耗为 0.035 kW·h (单位运行能耗为 0.017 5 kW·h/L)。

### 2.2 电流密度对单价选择性电渗析分离效率的影响

在定电流密度运行模式下, 调节废液室与回收室进水流量为 200 L/h, 调节电流密度为 10、15、20、25 mA/cm<sup>2</sup>, 当  $H^+$  透过率为 80% 时, 停止试验。研究电流密度对单价选择性电渗析运行效果的影响,

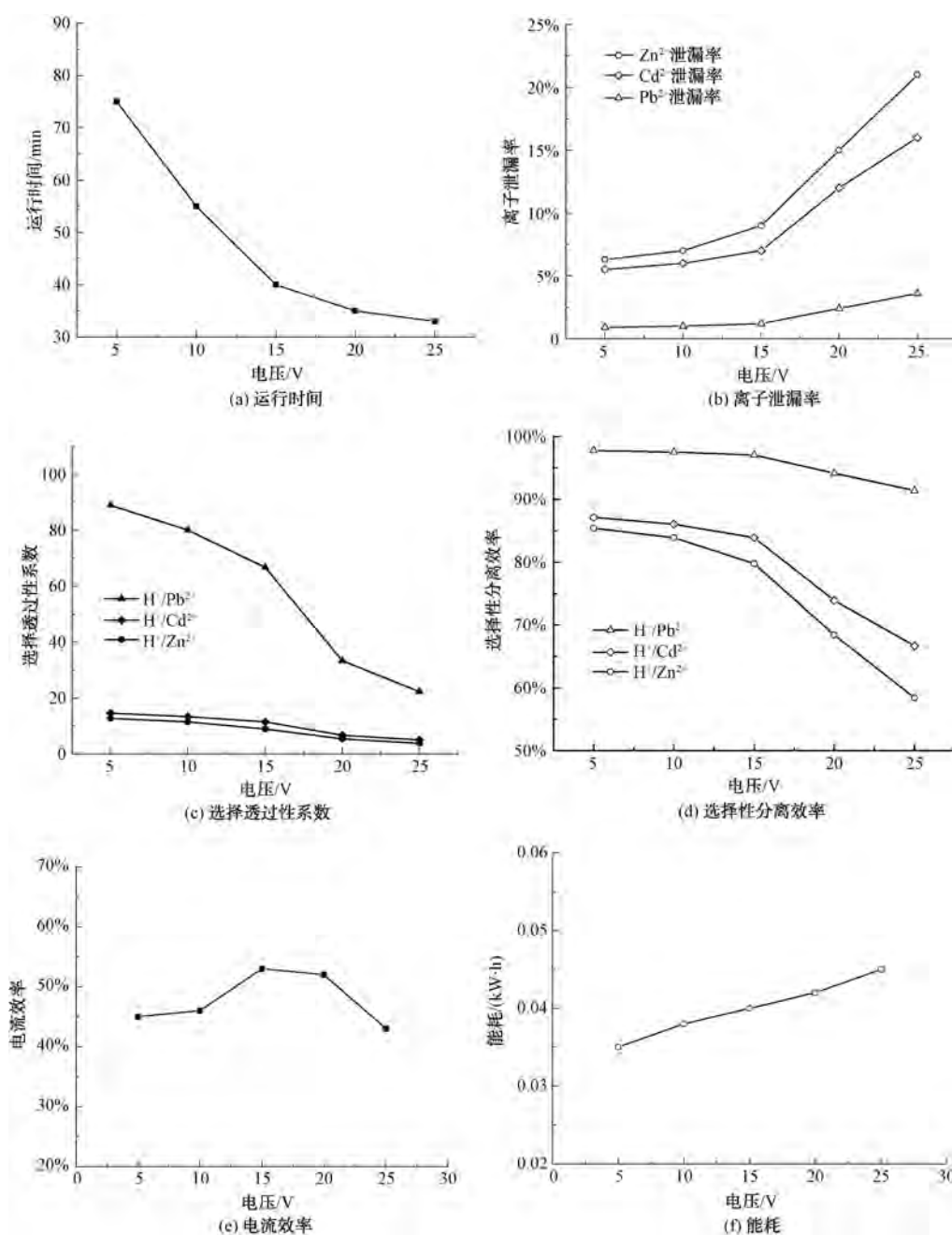


图2 电压对选择性电渗析分离效率的影响

Fig. 2 Effect of Voltage on Separation Efficiency of Selective Electrodialysis

结果如图3所示。

如图3(a)所示,电流密度增加有效缩短了运行时间。在电渗析过程中,模块整体电阻近似定值,根据欧姆定律可知电流与电压成正比,高电流密度下的高电压对离子的牵引力更大,因此,电流密度越高电场力越强,加快了 $H^+$ 透过速率,使得运行时间降低。由图3(b)可知,3种重金属泄漏率均呈现先降低后升高的趋势,这是由于提高电流密度增加金属

离子驱动力,同时缩短了总体运行时间,使重金属离子的泄漏率降低。当电流密度达到 $20\text{ mA/cm}^2$ 后,运行时间降低的幅度减小,提高电流密度使得重金属离子的泄漏率升高。此现象是由于过高电流密度下电场对离子驱动力提高,但短时间内离子来不及迁移,迁移运行时间降低的幅度减小,同时重金属在膜表面浓度增加引起浓差极化,使得重金属离子泄漏率的增加<sup>[2]</sup>。

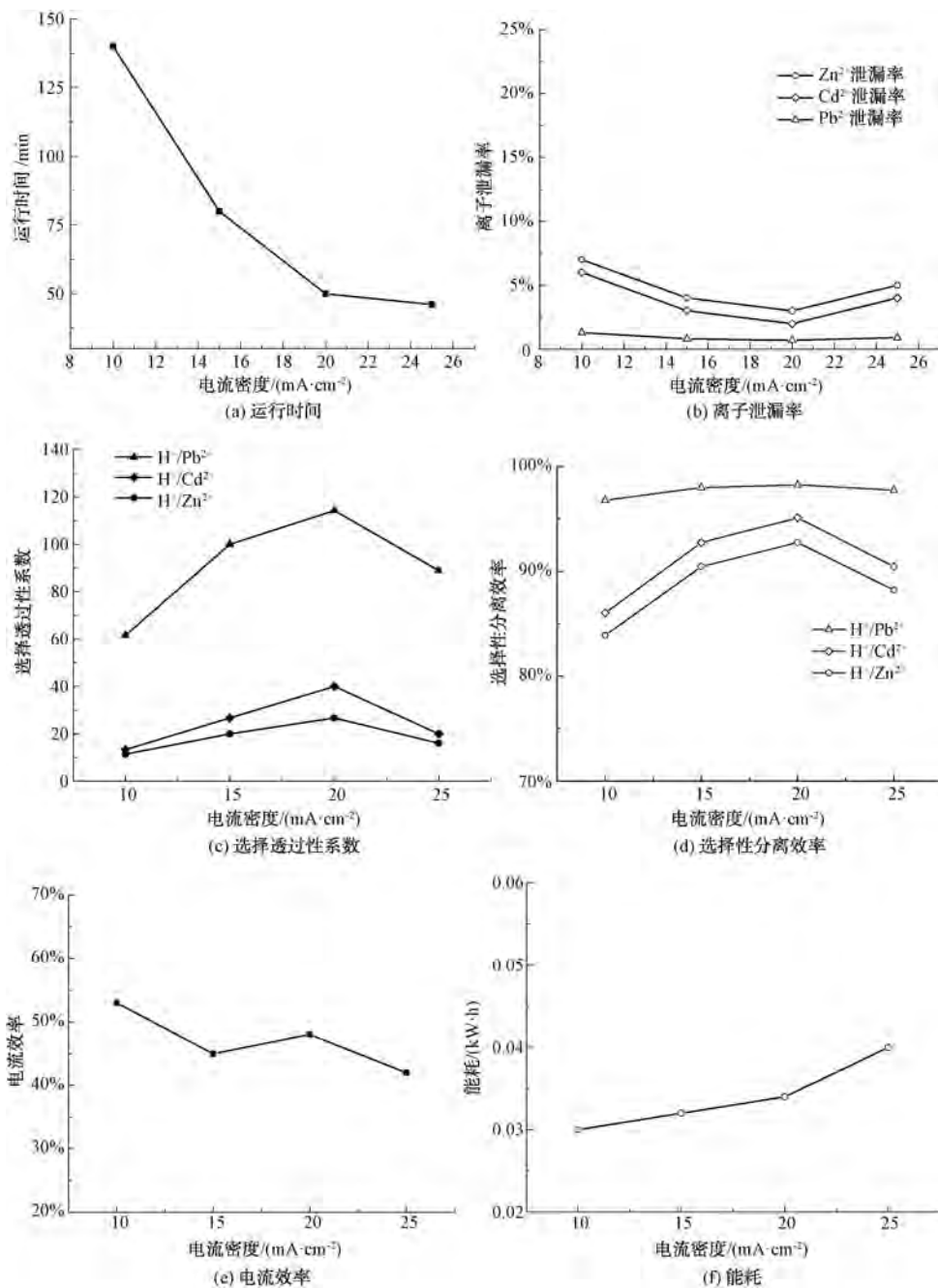


图3 电流对选择性电渗析分离效率的影响

Fig. 3 Effect of Current Density on Separation Efficiency of Selective Electrodialysis

由图 3(c) 与图 3(d) 可知, 选择透过性系数和离子选择性分离效率随着  $\text{H}^+$  透过率与  $\text{M}^{2+}$  泄漏率变化而变化, 总体呈先上升后下降的趋势, 在  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  处达到最高。单价选择性阳离子交换膜可有效截留大部分的二价金属离子<sup>[15]</sup>。与稳压模式下相同, 基于水合能效应<sup>[17]</sup>, 单价选择性阳离子交换膜对较高的金属离子水合能的  $\text{Pb}^{2+}$  具有更好的截留效果<sup>[18]</sup>。由图 3(e) 与图 3(f) 可知, 随电流密

度增加, 选择性电渗析的电流效率总体呈现降低趋势, 在  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  处略有上升, 而能耗则逐渐增加。此现象与文献<sup>[2]</sup>报道结果相同, 短时间内离子来不及迁移, 使得部分水发生电解, 从而使电流效率降低。

综上, 确定  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  为最佳运行条件, 此时运行时间为  $50 \text{ min}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  泄漏率为  $0.7\%$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  泄漏率为  $3.1\%$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  泄漏率为  $2.2\%$ ,  $P(\text{H}^+/\text{Pb}^{2+})$ 、 $P$

( $H^+/Zn^{2+}$ ) 和  $P(H^+/Cd^{2+})$  分别为 114.3、26.7 和 40.1,  $S(H^+/Pb^{2+})$ 、 $S(H^+/Zn^{2+})$  和  $S(H^+/Cd^{2+})$  分别为 98.3%、92.8% 和 95.1%, 电流效率为 48%, 能耗为 0.034 kW·h (单位运行能耗为 0.017 kW·h/L)。对比 2.1 小节, 从运行时间、离子分离效率、能耗和电流效率等方面作比较, 单价选择性电渗析在稳压状态下的处理效果均不如稳流状态。因此, 为提高电渗析处理效果, 在处理拆解废铅酸蓄电池车间的

拆解废酸时, 选择稳流状态。

### 2.3 流量对选择性电渗析分离效率的影响

考虑废酸处理量对选择性电渗析工作效率的影响, 调节电渗析装置稳流状态, 电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>, 废液室与回收室进水流量为 50、100、150 L/h 和 200 L/h, 当  $H^+$  透过率为 80% 时, 停止本组试验。研究不同流量对单价选择性电渗析运行效果的影响, 结果如图 4 所示。

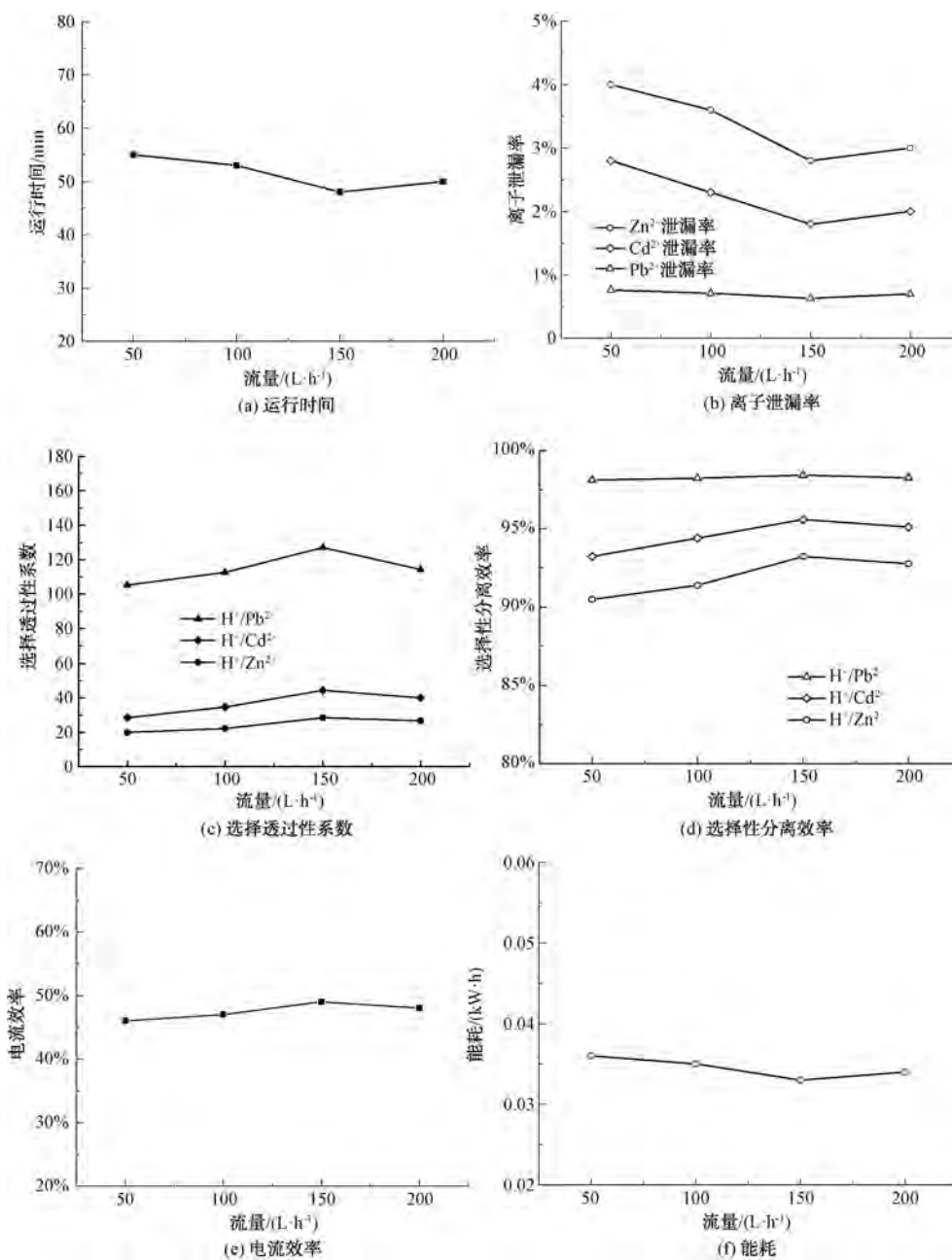


图 4 流量对选择性电渗析分离效率的影响

Fig. 4 Effect of Flow Rate on Separation Efficiency of Selective Electrodesis

与调控电压和电流相比,流量调节对于选择性电渗析工作效率的影响较为微弱。由图 4(a)和图 4(b)可知,流量增加,运行时间与重金属离子的泄漏率先降低后增加的趋势,其降低是由于流速增加减小了膜表面固液边界层的厚度,提高了跨膜传质系数<sup>[15]</sup>;但当流量过快时,膜表面离子无法进入膜内就被冲走,使得跨膜传质系数降低<sup>[17]</sup>。因此,运行时间与重金属离子的泄漏率在流量为 150 L/h 处出现拐点。由图 4(c)和图 4(d)可知, $P(H^+/M^{2+})$ 和 $S(H^+/M^{2+})$ 均随着 $H^+$ 透过率与 $M^{2+}$ 泄漏率变化而变化,总体呈先上升后下降的趋势,在流量为 150 L/h 处达到最高。由图 4(e)和图 4(f)可知,电流效率先升高后降低,能耗先降低后增高,均呈现出略微波动,在流量为 150 L/h 时达到拐点。

综上所述,确定 150 L/h 为最佳运行条件,此时运行时间为 48 min, $Pb^{2+}$ 泄漏率为 0.6%、 $Zn^{2+}$ 泄漏率为 2.8%与 $Cd^{2+}$ 泄漏率为 1.8%, $P(H^+/Pb^{2+})$ 、 $P(H^+/Zn^{2+})$ 和 $P(H^+/Cd^{2+})$ 分别为 126.9、28.6 和 44.4, $S(H^+/Pb^{2+})$ 、 $S(H^+/Zn^{2+})$ 和 $S(H^+/Cd^{2+})$ 分别为 98.4%、93.2%和 95.5%,电流效率为 98%,能耗为 0.033 kW·h(单位运行能耗为 0.016 5 kW·h/L)。

### 3 结论

本研究改变选择性电渗析装置的主要指标(即电压、电流和进水流量),处理结果均能达标,表明该处理方法具有可行性以及所使用的单价选择性阳离子交换膜实际使用效果达标。单价选择性电渗析装置在稳流条件下的电渗析分离效果优于稳压条件。因此,在处理拆解废铅酸蓄电池车间的拆解废酸时,选择稳流状态。单价选择性电渗析装置在运行参数为电压 5 V,电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>,各室进水流量为 150 L/h 时,运行 48 min 后,可实现 $H^+$ 透过率为 80%, $Pb^{2+}$ 泄漏率为 0.6%, $Zn^{2+}$ 泄漏率为 2.8%, $Cd^{2+}$ 泄漏率为 1.8%。单价选择性电渗析技术在处理废硫酸时,可实现硫酸与重金属离子的分离,具有良好处理效果。但单价选择性电渗析技术仍有进一步发展的空间。一方面,市场上生产单价选择性离子交换膜的厂家较少,导致单价选择性离子交换膜成本较高。另一方面,目前商品化的单价选择性离子交换膜的渗透性与选择性也有待进一步提高。因此,单价选择性电渗析技术的投资与运行成本仍存在较大优化空间。

### 参考文献

- [1] 杨智超. 废铅蓄电池回收工艺的环境及经济综合对比分析研究[D]. 天津:天津理工大学,2022.  
YANG Z C. Comparative analysis of environment and economy on recycling process of spent lead acid batteries recycling [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2022.
- [2] 焦亚楠. 酸性重金属废水处理与回收工艺研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2020.  
JIAO Y N. Study treatment and recovery process of acid heavy metal wastewater [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2020.
- [3] 李丽丽. 废铅酸蓄电池废酸资源化利用研究及实践[J]. 硫酸工业,2019(1): 33-36.  
LI L L. Research and practice on the resources utilization of waste acid in waste lead acid battery[J]. Sulfuric Acid Industry, 2019(1): 33-36.
- [4] SRIMUK P, SU X, YOON J, et al. Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements [J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5: 517-538. DOI: s41578-020-0193-1.
- [5] NASSRULLAH H, ANIS S F, HASHAIKEH R, et al. Energy for desalination: A state-of-the-art review [J]. Desalination, 2020,491:114569. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114569.
- [6] 王娟,林晗,汪群慧,等. 电渗析法回收铅酸蓄电池化成工序废硫酸的研究[J]. 高校化学工程学报,2014,28(6): 1384-1390.  
WANG J, LIN H, WANG Q H, et al. Sulfuric acid recovery from the waste acid generated in formation-process of a lead-acid battery plant by electrodialysis [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(6): 1384-1390.
- [7] 李福勤,焦亚楠,朱云浩,等. 单价选择性电渗析处理酸性重金属废水试验研究[J]. 工业水处理,2020,40(4): 67-70.  
LI F Q, JIAO Y N, ZHU Y H, et al. Experimental study on treatment of acidic heavy metal wastewater by electrodialysis of monovalent selective [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(4): 67-70.
- [8] 李福勤,张引弓,朱敏,等. 单价选择性电渗析处理酸性重金属废水应用研究[J]. 水处理技术,2022,48(3): 118-122.  
LI F Q, ZHANG Y G, ZHU M, et al. Study on treatment of acid heavy metal wastewater by monovalent selective electrodialysis [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(3): 118-122.
- [9] LI M Y, YANG J K, LIANG S, et al. Review on clean recovery of discarded/spent lead-acid battery and trends of recycled products [J]. Journal of Power Sources, 2019, 436: 226853. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226853.

(下转第 195 页)



- [12] 郑枫, 慕杨, 孙逊. MBR 工艺用于山东省某污水处理厂扩建工程[J]. 中国给水排水, 2020, 36(18): 81-84.  
ZHENG F, MU Y, SUN X. MBR process used in expansion project of a sewage treatment plant in shandong province [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(18): 81-84.
- [13] 杨曦凯, 田海成, 王冠, 等. 济南华山全地下水水质净化厂 AAO+MBR 工艺设计[J]. 中国给水排水, 2021, 37(22): 81-83.  
YANG X K, TIAN H C, WANG G, et al. Design of AAO and MBR process of Huashan underground wastewater purification plant in Jinan [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(22): 81-83.
- [14] 胡松, 阜崑, 姜若菡, 等. 地下式污水处理厂 MBR 膜污染分析及应对策略[J]. 给水排水, 2021, 47(5): 48-49.  
HU S, FU W, JIANG R H, et al. Analysis and countermeasures of MBR membrane pollution in underground wastewater treatment plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(5): 48-49.
- [15] 陈志真, 邱明. 西北地区某全地下式 MBR 工艺污水处理厂的设计与运行[J]. 净水技术, 2022, 41(7): 154-161.  
CHEN Z Z, QIU M. Design and operation of a full underground MBR process WWTP in northwest China [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(7): 154-161.
- [16] 朱圆圆, 杜平, 徐百龙, 等. AAO-MBR 工艺在大型地下式污水处理厂中的应用[J]. 净水技术, 2022, 41(s1): 274-278.  
ZHU Y Y, DU P, XU B L, et al. Application of AAO-MBR process in large underground WWTP [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(s1): 274-278.

## (上接第 134 页)

- [10] GAUSMANN M, GÖSSI A, BERTRAM F, et al. Electrochemical membrane-assisted pH-swing extraction and back-extraction of lactic acid [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120702. DOI: 10.2139/ssrn.3990532.
- [11] SONG P, WANG M, ZHANG B, et al. Fabrication of proton permselective composite membrane for electrodialysis-based waste acid reclamation [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 592: 117366. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117366.
- [12] SUN M, HUANG J, XIA Z X, et al. Investigation of phosphoric acid and water transport in the high temperature proton exchange membrane fuel cells using a multiphase model [J]. AIChE Journal, 2022(8): 68. DOI:10.1002/aic.17708.
- [13] HUANG H, XU S, ZHOU J, et al. Mitigation of chemical degradation in perfluorosulfonic acid proton exchange membrane using regenerable hindered amine functionalized carbon quantum dots [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119614. DOI:10.1016/j.memsci.2021.119614.
- [14] HALALI M A, LAROCQUE M, LANNON C F D. Investigating the stability of electrically conductive membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 627: 119181. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119181.
- [15] 米青. 阳离子交换膜等离子体改性强化离子选择性能实验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2023.  
MI Q. Experimental study on plasma modification of cation exchange membrane to enhance ion selectivity [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2023.
- [16] 雷雪玲. 水合金属离子簇 $[M(H_2O)_n]^{2+}$  ( $M=Ca, Fe, Pb$ ) 结构与性质的理论研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.  
LEI L X. Theoretical investigation of structures and properties of the hydrated metal ion clusters  $[M(H_2O)_n]^{2+}$  ( $M=Ca, Fe, Pb$ ) [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
- [17] 王绍州. 单价选择性阳离子交换膜的制备及其处理重金属废水研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2022.  
WANG S Z. Preparation of monovalent selective cation exchange membrane and its treatment of heavy metal wastewater [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2022.
- [18] DAI F S, HUANG H, CHEN B, et al. Recovery of high purity lead from spent lead paste via direct electrolysis and process evaluation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 237-246. DOI: 10.1016/J.SEPUR.2019.05.023.