

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.07.002

# 废铅膏同步还原硫酸化试验

刘玉玲,黄魁,潘媚媚,董海丽,刘坤捷

(广西大学资源环境与材料学院,南宁530004)

**摘要:**废铅膏的成分复杂,其中 $\text{PbO}_2$ 比较稳定,难以回收利用。采用硫酸、草酸溶液同步浸出废铅膏,分别探究硫酸浓度、草酸添加量和反应时间对废铅膏硫酸化的影响。结果表明,5 g废铅膏在25 mL质量分数为85%的硫酸、草酸添加量1.5 g,反应时间2.0 h的条件下充分反应,得到的酸浸铅膏 $\text{PbO}_2$ 含量为1.39%, $\text{PbSO}_4$ 含量达95.76%。同步还原硫酸化过程将废铅膏绝大部分转化为 $\text{PbSO}_4$ ,缩短了废铅膏回收的工艺流程,降低了能耗,后续可更简单且高效地进行脱硫工艺。得到的酸浸铅膏可以通过进一步脱硫后低温焙烧回收氧化铅产品。

**关键词:**废铅膏;硫酸;草酸;还原;硫酸化

**中图分类号:**TF812;X705

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7545(2021)07-0007-05

## Experiment of Simultaneous Reduction and Sulfation of Waste Lead Paste

LIU Yu-ling, HUANG Kui, PAN Mei-mei, DONG Hai-li, LIU Kun-jie

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Composition of waste lead paste is complex, in which  $\text{PbO}_2$  is relatively stable and difficult to recycle. Sulfuric acid and oxalic acid were used to leach waste lead paste simultaneously. Effects of sulfuric acid concentration, oxalic acid addition and reaction time on sulfation of waste lead paste were investigated. The results show that 5 g waste lead paste is fully reacted under the conditions including 25 mL of 85% sulfuric acid, 1.5 g oxalic acid, and 2.0 h reaction time, respectively. Contents of  $\text{PbO}_2$  and  $\text{PbSO}_4$  in acid leaching lead paste are 1.39% and 95.76% respectively. Most of waste lead paste is converted into  $\text{PbSO}_4$  during simultaneous reduction and sulfation, which will shorten waste lead paste recovery process and reduce energy consumption. The subsequent desulfurization process can be more simple and efficient with this method. The obtained acid leaching lead paste can be recovered in form of lead oxide products by further desulfurization and low temperature roasting.

**Key words:** waste lead paste; sulfuric acid; oxalic acid; reduction; sulfation

铅酸蓄电池广泛应用于储能、电动汽车、通信基站等领域<sup>[1]</sup>。随着铅酸蓄电池的大量使用,不可避免地产生了数量庞大的废旧铅酸蓄电池,废旧铅酸蓄电池主要由电解液(11%~30%)、铅锑合金板栅

(20%~30%)、塑料外壳(22%~30%)和铅膏(30%~40%)组成<sup>[2]</sup>。铅被列为我国最主要的重金属污染物之一,若不对含铅废物进行妥善处理,将会对环境和人体健康造成极大的威胁。2019年,全球铅消耗

收稿日期:2021-03-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21767003)

作者简介:刘玉玲(1996-),女,四川泸州人,硕士研究生;通信作者:黄魁(1981-),男,广西柳州人,博士,副教授,硕士生导师

量达到 3 460 kt,其中约 80%来自铅酸电池<sup>[3]</sup>,随着铅资源的枯竭,回收废旧铅酸蓄电池至关重要。目前,废铅膏的回收处理方法主要有火法冶炼、湿法冶金和湿火联用法<sup>[4]</sup>。在一些废铅膏的回收方法中,硫酸酸浸除杂和 PbO<sub>2</sub> 还原过程通常分步进行,铅膏的回收流程相对较长<sup>[5]</sup>。

回收废旧铅酸蓄电池过程中最难处理、也最有回收价值的部分是铅膏,铅膏成分复杂,主要由 PbSO<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub>、PbO 和少量金属铅组成<sup>[6-7]</sup>。其中 PbO<sub>2</sub> 是一种难以和强酸强碱发生反应的氧化物,比较稳定,因此 PbO<sub>2</sub> 的有效回收是整个铅膏回收过程中的重点和难点之一。在废铅膏的处理中,铅膏中 PbO 易与硫酸反应生成 PbSO<sub>4</sub>,PbO 含量对硫酸化影响不大,然而若不将高价的 PbO<sub>2</sub> 转化为低价的铅化合物,将会降低废铅膏的回收利用率<sup>[8]</sup>。同时,将铅膏硫酸化,可使后续的回收处理工艺更简单高效。HUANG 等<sup>[9]</sup>采用加热酸浸(65 °C)的方式浸出 PbO<sub>2</sub> 含量较多的正极铅膏,得到纯度较高的 PbSO<sub>4</sub> 产品。张轩<sup>[10]</sup>在硫酸酸浸过程中添加二价铁、乙二胺和氯化铵几种催化剂以促进铅膏全部转化为 PbSO<sub>4</sub>。在还原 PbO<sub>2</sub> 的方法中,常用的还原剂有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fe<sup>2+</sup> 和草酸等,其中草酸具有强还原性,在常温下即可还原 PbO<sub>2</sub>,具有价格低廉、易于运输和存储、还原速率快、还原率高和产物无污染的优点<sup>[11]</sup>。同时草酸不易挥发分解,比双氧水的稳定性更好<sup>[12]</sup>。本文为避免引入新的杂质,以硫酸作为浸出剂、草酸作为还原剂,以期实现废铅膏的同步还原硫酸化,得到最佳酸浸条件和纯度较高的硫酸铅产品,使后续的处理更简单高效。

## 1 试验原料、仪器及方法

试验原料为从市面回收的电动车用废旧铅酸蓄电池,型号为 6-DZM-22(12 V,24 A),通过手工拆解废旧铅酸蓄电池后,剥离涂布在铅合金板栅上的废铅膏,以去离子水洗至中性,再在 110 °C 烘干后研磨过 120 目标准筛,得到试验用废铅膏。主要试剂有硫酸、二水合草酸、高锰酸钾、乙二胺四乙酸二钠等。主要设备有电热恒温鼓风干燥箱、电子天平、大功率(4 kW)多晶 X 射线衍射仪(SMARTLAB3KW)。

采用硫酸、草酸溶液浸出废铅膏,分别探究硫酸浓度、草酸添加量和反应时间对废铅膏硫酸化过程的影响。首先,取 5 g 铅膏样品、25 mL 不同质量分数的硫酸(10%~95%)置于 250 mL 烧杯中,在室温下充分反应 24 h;接下来,探究草酸添加量(0.25、

0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g)对铅膏硫酸化进程的影响,取 5 g 铅膏,25 mL 硫酸置于烧杯中,同时添加不同质量的二水合草酸,在室温下充分反应 24 h;最后,探究反应时间(0.5、1.0、1.5、2.0 h)对铅膏硫酸化进程的影响,将 5 g 铅膏在最佳硫酸浓度和草酸添加量下反应,反应后过滤并用去离子水洗涤至中性,然后在 80 °C 烘干得酸浸铅膏,最后测定其成分含量。

通过 XRD 检测原铅膏和酸浸铅膏的物相组成,主要成分含量由乙二胺四乙酸(EDTA)络合滴定法和高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)返滴定法<sup>[13]</sup>测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原铅膏的成分分析

原始废铅膏的 XRD 谱如图 1 所示,原铅膏的主要物相组成为 PbSO<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub>、PbO 和单质 Pb。原始废铅膏经化学分析法测定,主要成分质量百分含量为(%):PbSO<sub>4</sub> 48.74、PbO<sub>2</sub> 29.82、PbO 18.38、Pb 2.04。

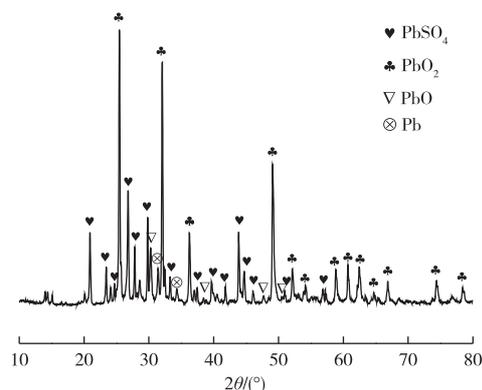


图 1 原始废铅膏的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of original waste lead paste

### 2.2 同步还原硫酸化过程的影响因素研究

首先用硫酸浸出废铅膏,再通过添加辅助草酸的方法促进废铅膏的硫酸化。分别探究硫酸浓度、草酸添加量和反应时间对铅膏硫酸化过程的影响。

#### 2.2.1 硫酸浓度

硫酸浓度与铅膏的 PbSO<sub>4</sub> 和 PbO<sub>2</sub> 质量百分含量关系如图 2 所示。随着硫酸浓度从 10% 上升至 85%,铅膏的 PbSO<sub>4</sub> 和 PbO<sub>2</sub> 含量变化较缓慢,PbSO<sub>4</sub> 含量从 58.9% 上升至 66.38%,PbO<sub>2</sub> 含量从 29.78% 下降至 25.96%,这主要是由于硫酸的加入,铅膏的总质量增加,导致 PbO<sub>2</sub> 的比重相对略有

下降,图2表明,仅采用硫酸作为浸出剂,铅膏的硫酸化程度有限。当硫酸浓度大于85%后,PbSO<sub>4</sub>的含量变化趋于平缓。

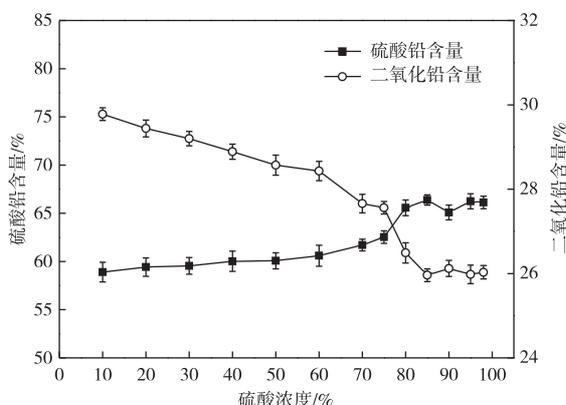
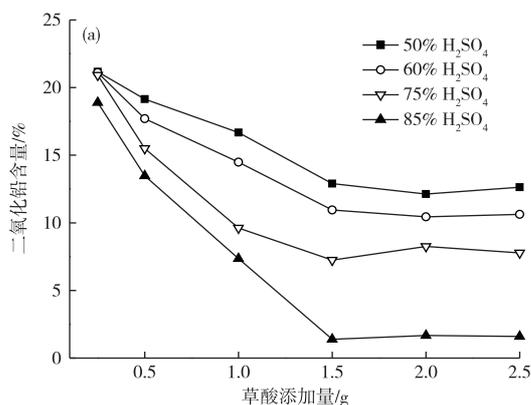


图2 不同H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度下得到酸浸铅膏的PbSO<sub>4</sub>和PbO<sub>2</sub>含量

Fig. 2 Contents of PbO<sub>2</sub> and PbSO<sub>4</sub> in acid leaching lead paste under different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations

在85%的硫酸浓度下,酸浸铅膏的主要成分及含量为(%):PbSO<sub>4</sub> 66.38、PbO<sub>2</sub> 25.96、PbO 5.07、Pb 1.95。可以看出,相比于原铅膏,酸浸残余物中的PbSO<sub>4</sub>含量增加,而PbO含量降低,PbO含量从18.38%下降至5.07%,在此步骤中,部分PbO与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应形成PbSO<sub>4</sub>沉淀,从而增加PbSO<sub>4</sub>的含量。



量。从图2可以看出,较高浓度的硫酸有利于硫酸铅的生成。因此,综合考虑,在后续同步还原硫酸化试验中,缩小硫酸浓度范围(50%~85%)进行进一步的试验探究。

### 2.2.2 草酸添加量

为了进一步提高PbO<sub>2</sub>的转化率,采用在硫酸浸出过程中同步添加辅助酸的方法,以草酸作为还原剂,以期酸浸—还原同时进行,实现铅膏的同步还原硫酸化。结果如图3所示。图3表明,添加辅助酸草酸可以促进铅膏的硫酸化,随着硫酸浓度和草酸添加量的增加,废铅膏的硫酸化程度不断增大,当草酸添加量从0.25 g上升至1.5 g,硫酸的质量分数从50%上升至85%,PbO<sub>2</sub>含量逐渐下降,相应地,PbSO<sub>4</sub>含量逐渐升高。这是由于草酸将PbO<sub>2</sub>还原为PbO,硫酸进一步酸化PbO,使得PbSO<sub>4</sub>产物增多。当草酸用量为1.5 g,硫酸浓度从50%升至85%时,铅膏的PbO<sub>2</sub>含量从12.9%下降至1.39%,相应地,PbSO<sub>4</sub>含量从77.7%上升至95.76%,因此,硫酸浓度为85%为宜。当草酸添加量超过1.5 g后,铅膏的硫酸化程度趋于平缓。综合考虑经济性与实用性,选择1.5 g的草酸为最佳辅助酸添加量。经计算,草酸的最佳用量是化学计量计算量的4倍左右,可能是由于浓硫酸具有脱水性,草酸晶体与浓硫酸混合可发生分子内脱水,生成CO和CO<sub>2</sub>,消耗了部分草酸。

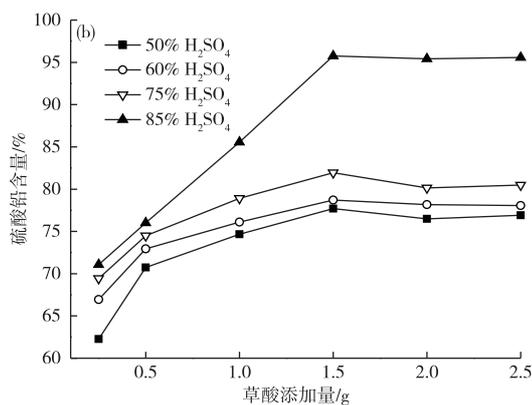
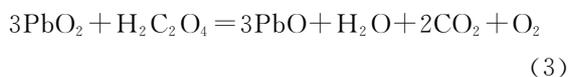


图3 不同硫酸浓度和草酸添加量下得到酸浸铅膏的PbO<sub>2</sub>含量(a)和PbSO<sub>4</sub>含量(b)

Fig. 3 PbO<sub>2</sub> contents(a) and PbSO<sub>4</sub> (b) in acid leaching lead paste under different sulfuric acid concentration and oxalic acid addition

同时,向酸浸滤液中补充硫酸和草酸,可在下一个酸浸过程中重复使用。

相关化学反应式为:





### 2.2.3 反应时间

反应时间对铅膏同步还原硫酸化过程的影响如图4所示。试验结果表明,随着反应时间从0.5 h增加至2.0 h,废铅膏的硫酸化程度不断增大,当超过2.0 h后,变化趋于平缓。综合考虑,选取2.0 h为最佳反应时间。

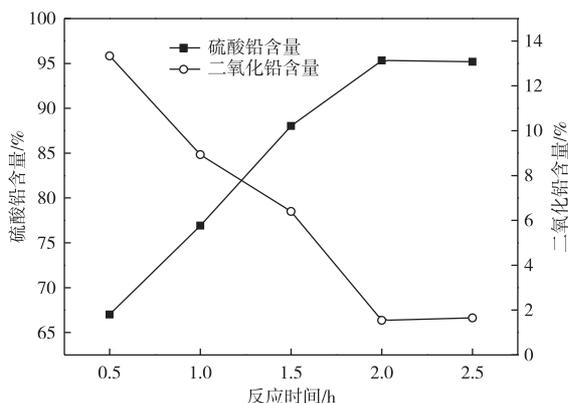


图4 不同反应时间下得到酸浸铅膏的 PbSO<sub>4</sub> 和 PbO<sub>2</sub> 含量

Fig. 4 Contents of PbSO<sub>4</sub> and PbO<sub>2</sub> in acid leaching lead paste under different reaction time

### 2.3 酸浸铅膏的表征及进一步回收利用

最佳条件下得到的酸浸铅膏的 XRD 谱见图5。最佳条件下得到的酸浸铅膏的主要成分含量(%)：PbSO<sub>4</sub> 95.76、PbO<sub>2</sub> 1.39、PbO 1.43、Pb 0.87。

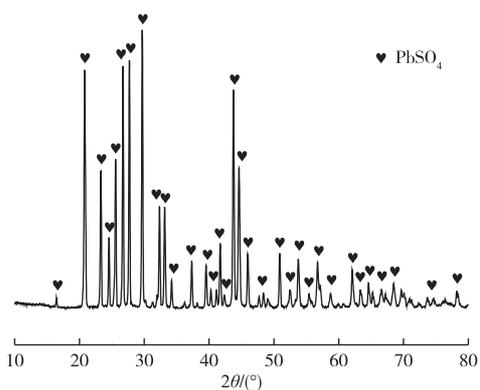


图5 最佳条件下酸浸铅膏的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of acid leaching lead paste under the optimum conditions

废铅膏经同步还原硫酸化后能得到纯度较高的硫酸铅产品,与传统回收工艺相比,该同步酸浸—还原过程能耗较低,且能缩短废铅膏回收的工艺流程,

后续也能更简单高效地进行脱硫工艺,同时,酸浸铅膏可以通过脱硫后低温焙烧的方式进一步回收利用。

## 3 结论

1)5 g 废铅膏在 25 mL 质量分数为 85% 的硫酸和草酸添加量 1.5 g 的条件下反应 2.0 h,其同步还原硫酸化的效果较好,得到酸浸铅膏的 PbO<sub>2</sub> 含量为 1.39%,PbSO<sub>4</sub> 含量达 95.76%。

2)废铅膏同步还原硫酸化方法避免了引入新的杂质、降低了能耗、缩短了工艺流程,可得到纯度较高的硫酸铅产品。

3)同步还原硫酸化后得到的酸浸铅膏可以通过进一步脱硫后低温焙烧回收利用。

### 参考文献

- [1] LI M, YANG J, 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.
- [2] MA C, SHU Y H, CHEN H Y. Recycling lead from spent lead pastes using oxalate and sodium oxalate and preparation of novel lead oxide for lead-acid batteries [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2015, 5 (115): 94895-94902.
- [3] YE L G, DUAN L H, LIU W, et al. Facile method for preparing a nano lead powder by vacuum decomposition from spent lead-acid battery paste: leaching and desulfuration in tartaric acid and sodium tartrate mixed lixivium [J]. Hydrometallurgy, 2020, 197: 105450. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105450.
- [4] 颜游子, 黄魁, 刘恒毅, 等. 碱性体系浸出废铅膏中的铅 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 10-16. YAN Y Z, HUANG K, LIU H Y, et al. Lead leaching from spent lead paste with alkaline medium [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(5): 10-16.
- [5] YANG T Z, XIE B Y, LIU W F, et al. An environment-friendly process of lead recovery from spent lead paste [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 116035. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2019. 116035.
- [6] XIE B Y, YANG T Z, LIU W F, et al. Recovery of lead from spent lead paste by pre-desulfurization and low-temperature reduction smelting [J]. JOM, 2020, 72: 3195-3203.

- [7] ZHU X F, LI L, SUN X J, et al. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117-118: 24-31.
- [8] MA Y, ZHANG J F, HUANG Y, et al. A novel process combined with flue-gas desulfurization technology to reduce lead dioxide from spent lead-acid batteries[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 146-150.
- [9] HUANG K, LIU H Y, DONG H L, et al. A novel approach to recover lead oxide from spent lead acid batteries by desulfurization and crystallization in sodium hydroxide solution after sulfation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 167: 105385. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105385.
- [10] 张轩. 废铅酸电池中回收高纯度金属铅和 $\alpha$ -PbO新工艺及其电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- ZHANG X. Study on the new process and electrochemical performance of recovering high purity metal lead and $\alpha$ -PbO from waste lead-acid battery[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [11] 邱德芬, 柯昌美, 王茜, 等. 废铅酸蓄电池中二氧化铅还原技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(3): 15-18.
- QIU D F, KE C M, WANG Q, et al. Research progress of reduction technology of lead dioxide in waste lead-acid batteries[J]. Inorganic Salt Industry, 2014, 46(3): 15-18.
- [12] 罗龙海, 闫艳梅, 袁建伟, 等. 废旧锌锰电池中锰和锌在硫酸/草酸溶液中的浸出行为[J]. 湿法冶金, 2019, 38(6): 469-472.
- LUO L H, YAN Y M, YUAN J W, et al. Leaching behavior of manganese and zinc from waste Zn-MnO<sub>2</sub> batteries in sulfuric acid/oxalic acid solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(6): 469-472.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 铅酸蓄电池用极板: GB/T 23636—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017: 7-12.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Administration. Electrode plate for lead-acid battery: GB/T 23636—2017[S]. Beijing: China Environmental Science Publishing House, 2017: 7-12.