doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.006

废铅酸蓄电池正负极板分类回收废铅膏中的铅

刘恒毅,黄魁,黄荃莅,董海丽,黄朝冉

(广西大学 资源环境与材料学院,南宁 530004)

摘要:采用分类回收的方式酸浸回收废铅膏中的铅,正极采用加热酸浸的方式,负极采用直接酸浸的方式,研究酸浸的最佳条件和酸浸规律。结果表明,负极铅膏材料在质量分数为 85% 的硫酸酸化条件下(固液比 108 g/L)充分反应 24 h,$PbSO_4$ 转化率为 91.34%。正极铅膏材料在 65 ℃ 采用质量分数为 85% 的硫酸(固液比 108 g/L)热酸浸反应 2 h,$PbSO_4$ 转化率为 95.69%,回收得到的 $PbSO_4$ 可以通过进一步电解或加入氢氧化钠脱硫结晶提纯后直接使用。

关键词:分类回收;酸浸;废铅膏

中图分类号:X705;TF812　**文献标志码**:A　**文章编号**:1007-7545(2020)09-0031-04

Classification Collection of Lead in Waste Paste of Positive and Negative Plate of Waste Lead-acid Battery

LIU Heng-yi, HUANG Kui, HUANG Quan-li, DONG Hai-li, HUANG Chao-ran

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

Abstract: Lead in waste lead paste was recovered classifiably with acid leaching, i.e., positive electrode was leached by acid in heating condition, and negative electrode was directly leached with acid. The results show that anode paste is fully reacted for 24 h with sulfuric acid of mass fraction of 85% (L/S=108 g/L), and conversion rate of $PbSO_4$ is 91.34%. Positive paste material is treated with mass fraction of sulfuric acid of 85% (L/S=108 g/L) for 2 h at 65 ℃, and conversion rate of $PbSO_4$ is 95.69%. Recovered $PbSO_4$ can be used directly after electrolysis or desulfurization crystallization by sodium hydroxide.

Key words: classification collection; acid leaching; waste lead paste

电池作为一种使用过程中无污染的清洁能源,受到了人们的普遍关注[1]。铅酸蓄电池作为一种重要的储能装置,广泛应用于电动汽车、摩托车和移动通讯设备等领域[2]。废旧铅酸蓄电池不经过妥善的处理回收会对自然环境和人类健康造成严重威胁[3]。同时,铅作为一种不可再生资源,随着铅矿产资源储量日益下降,合理回收铅酸蓄电池中的铅具有重要的意义[4],重点和难点是清洁、无害地回收铅酸蓄电池中的铅[5]。

铅酸蓄电池的回收主要分为火法冶炼和湿法冶炼。但火法冶炼能耗较高、回收过程中存在 SO_2 和铅尘污染等问题[6]。目前,虽然采用脱硫后火法冶炼的方式回收铅酸蓄电池中的铅,但仍存在能耗较高、铅挥发等问题[7]。湿法冶炼能够有效解决铅尘污染问题,但存在工艺过长、回收过程中能耗相对较高等问题[8]。本文利用正负极铅膏中铅单质及铅的氧化物含量差异较大的特点,同时 PbO_2 不易与强酸强碱反应,正极材料中含有较多的 PbO_2,而负极材料中含有的 PbO_2 较少。采用能够与 PbO_2 反应的醋酸等会引入新的杂质,而用硫酸加热等方法将铅膏中正负极板分类浸出回收的方式有效降低了能

收稿日期:2020-02-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21767003);广西自然科学基金资助项目(2018GXNSFAA281261)

作者简介:刘恒毅(1994-),男,河北衡水人,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

源消耗，并且避免了引入新的杂质，其中，正极铅膏材料采用加热酸浸的方法进行回收，并通过反应活化能计算结合实际情况得到最佳热酸浸条件；负极材料采用直接酸浸的方法回收。

1　试验部分

1.1　原料及试剂

铅酸蓄电池为某公司生产的型号 6-DZM-20 的超威电池，通过 XRD 检测，正负极主要物质均为 $PbSO_4$、PbO_2、PbO 和 Pb(图 1)。通过化学滴定法测定，正极铅膏主要成分为(%)：$PbSO_4$ 60.57、PbO_2 17.32、PbO 13.68、Pb 4.531；负极铅膏主要成分(%)：$PbSO_4$ 57.43、PbO_2 5.66、PbO 29.53、Pb 3.22。从检测结果可以看出，正负极铅膏中 PbO_2 含量差异较大，在湿法回收过程中，分类回收能够有效将 PbO_2 转化为其它物质，并能够减少能耗。

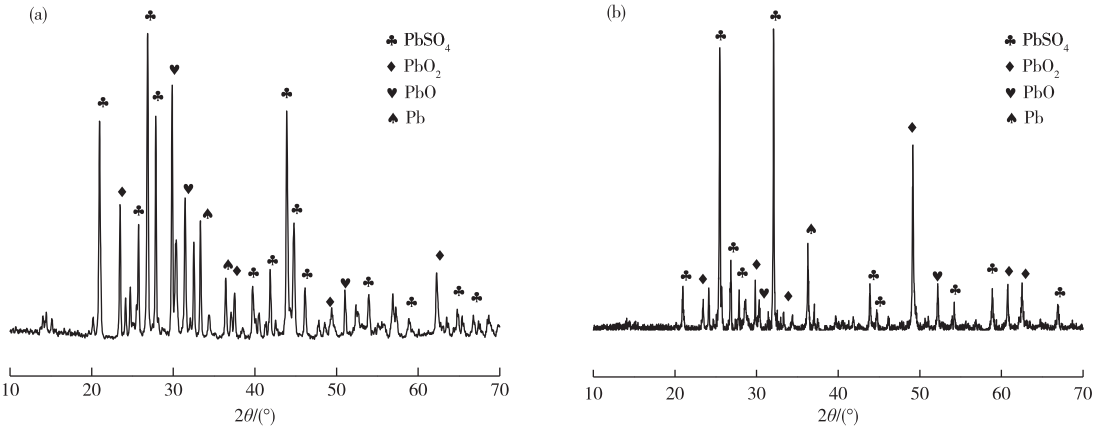

图 1　正极铅膏(a)和负极铅膏(b)的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of positive paste (a) and negative paste (b)

1.2　试验方法

本研究通过手工将废旧铅酸蓄电池进行预处理后得到废铅膏，具体预处理步骤如下：先将废旧铅酸蓄电池进行拆解，除去其塑料外壳，得到电池内容物；将电池中铅膏与隔板分离，再将涂布在板栅上的废铅膏剥离得到正负极铅膏，分别研磨后在 120 ℃烘干至恒重，过 0.15 mm 筛，得到正负极铅膏材料。

采用不同质量分数的硫酸(10%～95%)对正负极铅膏分别进行酸浸试验。负极铅膏采用直接酸浸的方法，将不同浓度的硫酸加入定量铅膏中，充分反应 24 h，水洗至中性后过滤、烘干，得到产物，通过对产物进行 XRD 检测及化学法分析得到反应后硫酸铅含量，最后得到最佳酸浸条件。正极材料采用加热酸浸的方法进行试验，通过对反应活化能计算，得到最佳热酸浸最佳温度为 60～70 ℃，在 65 ℃下，将不同浓度的硫酸加入定量铅膏中，充分反应 2 h，通过对产物进行 XRD 检测及化学法分析得到反应后硫酸铅含量，最后得到最佳热酸浸条件。

1.3　检测方法

采用 X 射线衍射分析仪(SMARTLAB3KW)检测正负极铅膏主要成分，采用化学滴定法检测 $PbSO_4$、PbO_2、PbO 和 Pb 的百分含量[9]。

2　试验结果与讨论

2.1　负极铅膏酸浸试验

不同硫酸浓度下得到的负极铅膏产物的 XRD 谱如图 2 所示。可以看出，负极得到的产物主要为 $PbSO_4$，说明酸浸能够有效地将负极铅膏中的铅单质和铅的氧化物转化为 $PbSO_4$。

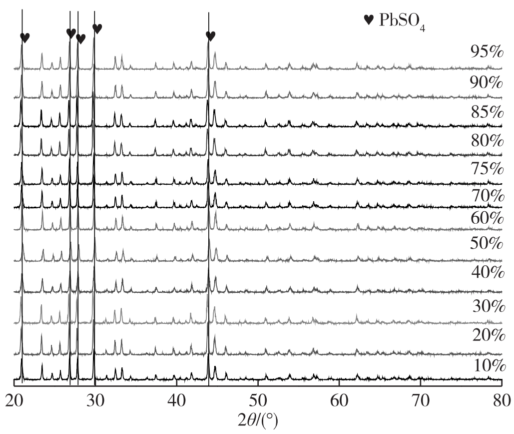

图 2　不同硫酸浓度下得到产物的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of products obtained under different sulfuric acid concentration

图 3 为不同硫酸浓度下得到产物的硫酸铅含

量。图 3 表明，在硫酸浓度较低时，相比较原铅膏负极材料中的硫酸铅含量，并没有十分显著的提升，这可能是由于稀硫酸仅仅与铅膏负极材料中较容易反应的 PbO 和 Pb 单质进行了反应，将其转化为硫酸铅，并未与铅膏负极材料中较难反应的 PbO_2 以及相关杂质发生大量反应。随着硫酸浓度的上升，在 10%～60%时，硫酸铅含量平缓上升，这可能是由于，硫酸浓度的提高，与 PbO_2 以及相关杂质发生反应的比例不断增大。在 60%～80%时，硫酸铅含量快速提升，原因是浓硫酸与金属及金属氧化物更容易发生酸化反应[10]。同时，在硫酸与 PbO_2 以及相关杂质发生反应时，属于放热反应，溶液温度上升，进一步促进了反应的进行。当硫酸浓度达到 80%以上时，硫酸铅含量基本不变，剩余杂质为部分 PbO_2 和不与浓硫酸反应的杂质。综合考虑，选取质量分数 85%的浓硫酸作为最佳酸浸条件，此时硫酸铅含量为 91.34%。

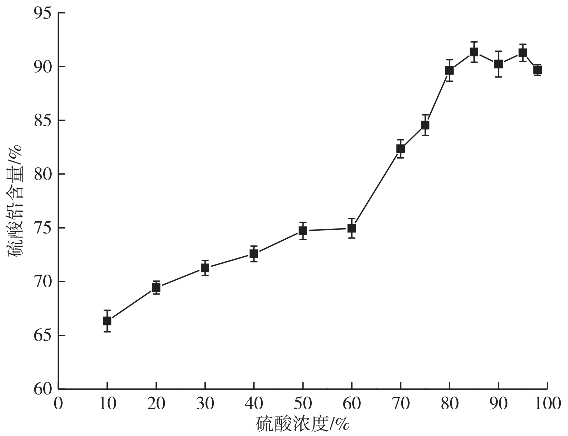

图 3　不同硫酸浓度下得到产物的硫酸铅含量

Fig. 3　Concentration of lead sulphate obtained under different sulfuric acid concentrations

2.2　正极铅膏酸浸试验

从 PbO_2 的浸出动力学来看，PbO_2 属于难以反应的铅的氧化物。根据其反应活化能由下式[11]计算得到反应速率常数 K_t：

$$\log\frac{(K_t+10)}{K_t}=\frac{1}{T\times(T+10)\times\frac{10E}{4.575}}$$

式中，K_t 为反应速率常数；T 为温度；E 为活化能。

根据计算可得升高温度对 PbO_2 在浓硫酸中的反应是十分必要的，最佳反应温度区间为 60～70 ℃。根据试验，温度超过 70 ℃，会产生相关副反应产生 SO_2，同时温度过高，能耗较高。所以热酸浸温度控制在 65 ℃。从图 4 可以看出，在加入硫酸热酸浸出后，正极得到的产物中主要物质为硫酸铅和二氧化铅，当硫酸浓度达到 85%以后，二氧化铅的峰基本消失，说明浓硫酸对负极铅膏的酸化程度比稀硫酸更好。

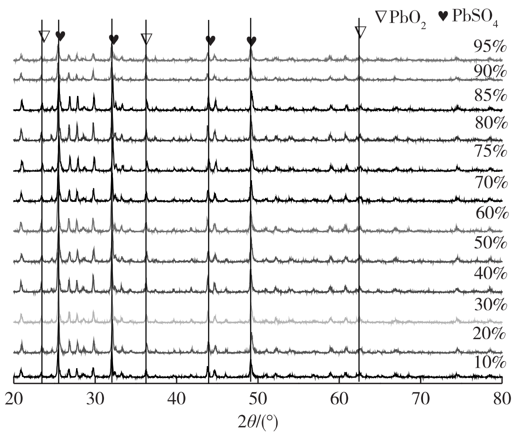

图 4　不同硫酸浓度热浸得到产物的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of products obtained under different sulfuric acid concentration

为进一步定量确定酸化后产物中硫酸铅含量的变化趋势，对得到的产物进行化学法测定硫酸铅的含量。图 5 为热酸浸和直接酸浸后硫酸铅含量的对比图。对比图 5 可以看出，热酸浸能够有效增加酸化产物中硫酸铅的含量，说明热酸浸能够有效提高 PbO_2 在硫酸体系下酸化为硫酸铅的含量。同时，铅膏正极材料与铅膏负极材料相似，浓硫酸相比稀硫酸对难反应惰性氧化物的反应程度更高。考虑经济等方面因素，选取 85%的浓硫酸作为最佳酸浸条件，最佳条件下硫酸铅的含量为 95.69%。

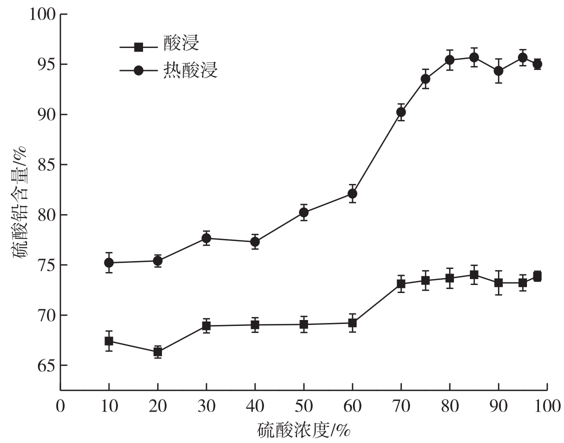

图 5　不同条件回收得到正极材料中硫酸铅的含量

Fig. 5　Content of lead sulfate in anode materials obtained under different conditions

2.3 分类回收得到硫酸铅的进一步提纯

通过正负极分类酸浸回收的方法能够得到纯度较高的 $PbSO_4$，一方面能够减少回收过程中的能耗，另一方面能够较充分地将铅膏中的铅单质和铅氧化物通过分类硫酸化的方法转化为硫酸铅，缩短了工艺流程，解决湿法回收中的一定弊端。后续可以通过电解或者加入氢氧化钠脱硫结晶进一步提纯后使用。

3 结论

1)负极铅膏材料在质量分数为85%的硫酸(固液比108 g/L)酸化条件下反应24 h，能够将大部分铅单质及铅的氧化物转化为 $PbSO_4$，$PbSO_4$ 转化率为91.34%。

2)正极铅膏材料在质量分数为85%的硫酸(固液比108 g/L)65 ℃热酸浸条件下反应2 h，能够将大部分铅单质及铅的氧化物转化为 $PbSO_4$，$PbSO_4$ 转化率为95.69%。

3)回收得到的硫酸铅可以通过进一步提纯后直接利用。

参考文献

[1] 刘兵，张凯，唐红军，等. 铅蓄电池生产行业铅污染防治技术[J]. 环境科学导刊，2015，34(3)：68-72.
LIU B，ZHANG K，TANG H J，et al. Pollution control technology of lead-acid battery manufacturing industry[J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2015，34(3)：68-72.

[2] 万斯. 废旧铅酸蓄电池湿法回收过程铅污染研究[J]. 湖南有色金属，2018，34(2)：61-64.
WAN S. Study on lead pollution in wet recovery of used lead-acid batteries[J]. Hunan Nonferrous Metals，2018，34(2)：61-64.

[3] 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.

[4] JIANG Y H，KANG L X，LIU Y Z. A unified model to optimize configuration of battery energy storage systems with multiple types of batteries[J]. Energy，2019，176：552-560.

[5] LIU K，YANG J，LIANG S，et al. An emission-free vacuum chlorinating process for simultaneous sulfur fixation and lead recovery from spent lead-acid batteries[J]. Environmental Science and Technology，2018，52(4)：2235-2241.

[6] MA Y，ZHANG J，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.

[7] BLECUA M，ROMERO A F，OCON P，et al. Improvement of the lead acid battery performance by the addition of graphitized carbon nanofibers together with a mix of organic expanders in the negative active material[J]. Journal of Energy Storage，2019，23：106-115.

[8] FUSLLO G，ROSESTOLATO D，SCURA F，et al. Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides：Electrochemical tests and industrial production of new batteries[J]. Journal of Power Sources，2018，381，127-135.

[9] 颜游子. NaOH浸出-电解体系从废铅膏中回收铅的研究[D]. 南宁：广西大学，2018.
YAN Y Z. The study on the recovery of lead from waste lead paste by sodium hydroxide leaching-electrowinning syetem[D]. Nanning：Guangxi University，2018.

[10] 王洪琼. 关于浓硫酸和稀硫酸氧化性的探讨[J]. 四川师范学院学报(自然科学版)，1999，20(3)：301-302.
WANG H Q. Probing into the oxidization of concentrated sulfuric acid and dilute sulfuric acid[J]. Journal of Sichuan Teachers College(Natural Science)，1999，20(3)：301-302.

[11] 黄小葳. 阿伦尼乌斯活化能的统计分析[J]. 首都师范大学学报(自然科学版)，1995，16(1)：62-66.
HUANG X W. Statistical thermodynamic analysis of Arrhenius activation energy[J]. Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition)，1995，16(1)：62-66.