

废铅膏中铜、锌杂质湿法浸出过程的热力学研究

张 伟,张丽迎,唐 港,尤章超,左其亭*,刘 露
(郑州大学水利与环境学院,河南 郑州 450001)

摘要:铅酸蓄电池报废后的破碎过程因破碎设备与电池活性物质的接触会导致铅膏中杂质的引入。分析了废铅膏中 Cu、Zn 杂质在柠檬酸钠-乙酸湿法浸出回收体系的热力学行为,为实现杂质分离提供理论基础。以 Medusa 热力学分析软件进行优势组份相图和 Fraction 组份分布图的绘制。结果表明,在电位大于零、pH 小于 2.6 时,Cu 主要以 Cu^{2+} 为稳定存在物相;当 pH 为 2.6~3.8 时,Cu 主要以 $\text{Cu}_2(\text{cit})_2^{2-}$ 为稳定存在物相;随 pH 继续增加,主要以 $\text{Cu}_2(\text{cit})_2\text{OH}^{3-}$ 形式稳定存在。在 pH 小于 2.2 时,Zn 主要以 Zn^{2+} 形式稳定存在;当 pH 为 2.2~4.1 时,主要以 $\text{Zn}(\text{Hcit})$ 的形式稳定存在。该研究可为分析铅膏中杂质与铅的分布与迁移规律提供理论支撑。

关键词:废铅膏;湿法浸出;杂质;热力学分析;优势物相

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0145-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.032

Thermodynamics study on wet process for leaching copper and zinc impurities from spent lead paste

ZHANG Wei, ZHANG Li-ying, TANG Gang, YOU Zhang-chao, ZUO Qi-ting*, LIU Lu
(School of Water Conservancy and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The separation of impurity components during the process of recovering electronic waste by wet leaching method is a difficult issue and hot topic. After lead-acid battery is scrapped, the impurity components will enter spent lead paste due to the contact between the crushing equipment and the active substances of spent battery. This paper analyzes the thermodynamic mechanism of Cu and Zn impurities in the sodium citrate-acetic acid wet leaching recovery system, which will provide a theoretical basis for impurity component separation. The Medusa thermodynamic analysis software is applied to draw the dominant components phase diagram and Fraction components distribution diagram. It is shown that Cu^{2+} is predominant when pH is less than 2.6 and the potential exceeds zero. $\text{Cu}_2(\text{cit})_2^{2-}$ becomes the predominant phase when pH locates between 2.6 and 3.8. $\text{Cu}_2(\text{cit})_2\text{OH}^{3-}$ may be predominant phase with increasing pH. Zn^{2+} is the predominant phase for pH less than 2.2. $\text{Zn}(\text{Hcit})$ is the main predominant phase when pH is between 2.2 and 4.1. This study can provide theoretical support for analyzing the distribution and migration of lead and impurity components in spent lead paste.

Key words: spent lead paste; wet leaching; impurity; thermodynamic analysis; predominant phase

铅资源主要有原生铅矿和再生铅资源 2 种。与原生铅矿相比,再生铅具有可循环再利用的优势,且随着原生铅矿的开采和储量减少,对再生铅的依赖也逐渐增强^[1-2]。在再生铅资源中,废铅酸蓄电池占主要组分(约为 80%),因此,实现废铅酸蓄电池的高效和清洁回收具有重要意义^[3-4]。而在废铅酸蓄电池破碎分选后的主要组分中,铅膏(主要组分为 $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{Pb}$)处理难度较大,目前处理方法主要为火法。同时,在废铅膏资源化回收过程中也需考虑杂质分离的问题,若在回收废铅酸蓄电池过程中无法实现杂质与铅组分的分离,会明显降低最终铅产品的纯度和使用价值。传统火法工艺和电

解工艺回收处理铅膏过程中主要通过高温或强酸处理铅膏实现铅组分与杂质组分的分离,如图 1 所示。高温与强酸处理过程均是通过外加条件破坏铅膏结构实现铅与杂质组分的分离^[5]。

火法冶炼工艺明显存在能耗较高和排放大量二氧化硫污染的问题,而传统电解湿法工艺需强酸的引入,且电解过程中存在较大的能量损耗^[1]。因此,众多学者研究使用试剂进行铅膏的浸出,如氯化盐^[6]、醇类试剂^[7]、柠檬酸盐类^[8-9]等。但在使用试剂浸出铅膏过程中明显存在铅组分与杂质组分不易分离的问题,这与铅与杂质金属化合物性质类似,在浸出过程中一同存在固相或液相有关。

收稿日期:2018-07-01;修回日期:2019-01-11

基金项目:中国博士后科学基金面上资助(2018M632799);河南省高等学校重点科研项目(18B610008);河南省重点研发与推广专项(182102311033)

作者简介:张伟(1988-),男,博士,副教授,主要从事电子废弃物清洁回收及土壤修复的研究,zhangwei88@zzu.edu.cn;左其亭(1967-),男,博士,教授,研究方向为水资源优化配置与管理,通讯联系人,zuoqt@zzu.edu.cn。

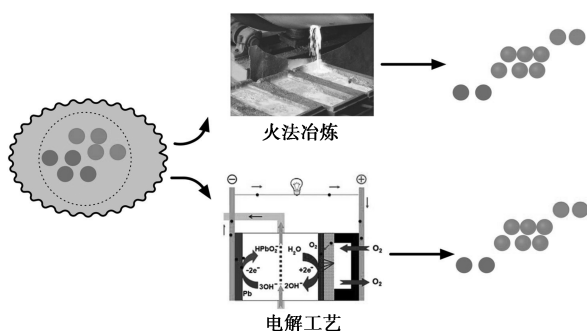


图 1 火法冶炼工艺和电解工艺处理废铅膏过程铅组分与杂质分离示意图

在铅膏破碎过程中,除铁、钡外,铜负极板栅或铜制配件被酸腐蚀混入废铅膏^[10],而锌也会经破碎过程进行废铅膏中。铜和锌也会对通过试剂回收制备的铅产品产生不利影响。因此,重点分析了铅膏在柠檬酸钠-乙酸体系中铜、锌杂质的浸出热力学行为,研究其在浸出体系可能存在的物态。

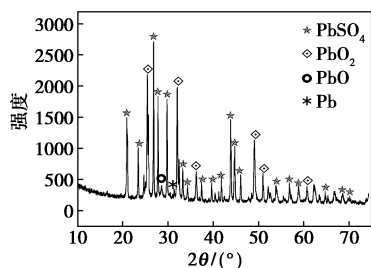
1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

采用来自湖北金洋冶金股份有限公司的铅膏。废铅酸电池经破碎、分选、压滤、洗涤、烘干、粉碎最后过 120 目筛,处理之后的样品作为浸出实验用原料。所用铅膏的外观图及 XRD 分析结果如图 2 所示。



(a) 废铅膏原料外观图



(b) XRD 分析图

图 2 废铅膏原料外观图和 XRD 图谱

铅膏中主要组分的质量分数分别为:硫酸铅占 56.8%、二氧化铅占 32.4%、氧化铅占 4.1%、单质铅占 5.4%,同时含有部分杂质。铅膏主要组分硫酸铅、二氧化铅、氧化铅、单质铅以及总铅的测定采

用化学滴定法。

实验所用试剂有柠檬酸钠、冰乙酸、双氧水、浓盐酸、浓硝酸。其中柠檬酸钠、冰乙酸、双氧水用于铅膏浸出实验。浓盐酸与浓硝酸用于 ICP 测定时的产物消解,二者稀释到 3% 后用于润洗及比色管的定容。实验所用主要实验仪器有 X 射线衍射仪、电子天平、磁力搅拌器、pH 计、循环水式真空泵、红外加热炉、电热鼓风干燥箱、ICP-OES。

1.2 实验步骤

称取实验设计量的柠檬酸钠于高脚烧杯中,加入蒸馏水并放入磁转子。将烧杯置于磁力搅拌器上,完全溶解后,加入冰乙酸调节溶液 pH,将 pH 控制为 3.6、4.3、5.4、6.4。称取铅膏加入烧杯中,混合均匀后缓慢滴加双氧水,最后用保鲜膜将烧杯密封,防止空气中的杂质干扰实验。其余实验条件如下:固液比为 1/15,浸出温度为 20℃,浸出时间为 16 h。浸出反应完成后,对浸出产物进行过滤和消解操作,测定 Cu、Zn 杂质在固相中的质量分数。

2 实验结果与讨论

主要研究 pH 和主要浸出剂柠檬酸钠的投加量对杂质组分 Cu 和 Zn 在浸出体系中的影响及分布规律,并采用热力学相图的表征手段分析主要杂质在浸出体系中稳定存在的物相,并将两者进行对比分析。pH 对固相产物中杂质质量分数的影响如表 1 所示。

表 1 不同 pH 条件下铜和锌杂质的质量分数

杂质组分	pH=3.6	pH=4.3	pH=5.4	pH=6.4
w(Cu)/(mg·kg ⁻¹)	5	2	12	46
w(Zn)/(mg·kg ⁻¹)	15	15	13	17

由表 1 可以看出,pH 对杂质 Cu 和 Zn 的分布影响较大,随着 pH 的升高,铜、锌在固相中表现为增加的趋势。以 Medusa 热力学软件绘制 E-pH 相图和 Fraction 相图,对其在湿法浸出体系的稳定存在形态进行分析。铜杂质在柠檬酸钠-乙酸浸出体系电位-pH 图和 Fraction 分布图如图 3 所示。

由图 3 可以看出,当 pH 小于 2.6 时,铜主要以 Cu²⁺ 为稳定存在物相;在 pH 为 2.6~3.8 时,Cu 则主要以 Cu₂(cit)₂²⁻ 为稳定存在物相;在 pH 为 3.8~10.3 时,Cu 主要以 Cu₂(cit)₂OH³⁻ 为稳定存在物相。而 pH 继续升高则不在本实验调控的条件范围。

锌杂质在柠檬酸钠-乙酸浸出体系电位-pH 图和 Fraction 分布图如图 4 所示。

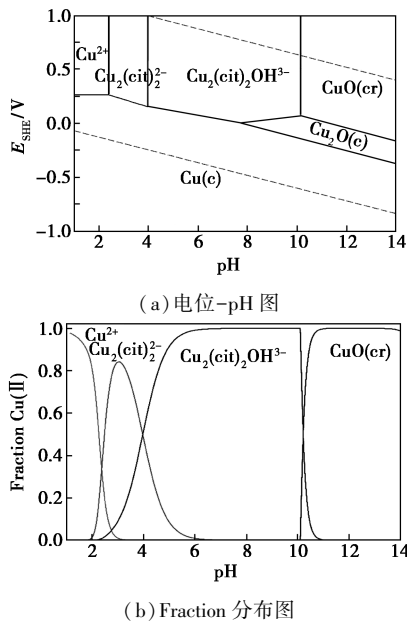


图3 Cu(II)-CH₃COOH-CitNa 浸出体系
电位-pH 图和 Fraction 分布图

注:温度为 25℃, 0.010 mol/L Cu(II), 0.5 mol/L Cit³⁻, 0.6 mol/L CH₃COO⁻。

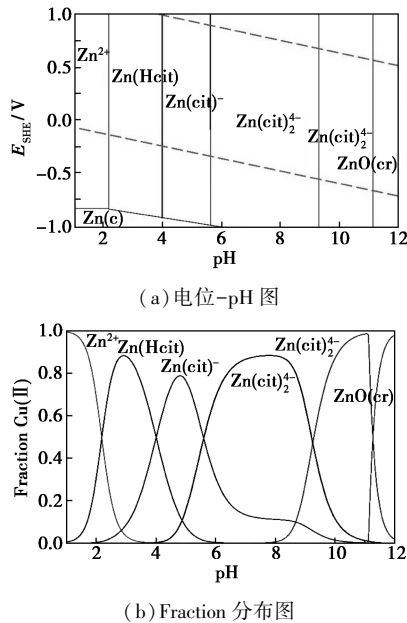


图4 Zn(II)-CH₃COOH-CitNa 浸出体系
电位-pH 图和 Fraction 分布图(25℃)

注:温度为 25℃, 0.007 mol/L Zn(II), 0.5 mol/L Cit³⁻, 0.6 mol/L CH₃COO⁻。

在 pH 小于 2.2 时, Zn 主要以 Zn²⁺ 形式稳定存在;当 pH 为 2.2~4.1 时, Zn 在浸出体系中主要以 Zn(Hcit) 为稳定存在物相;当 pH 大于 4.1 时, Zn 组分的稳定存在物相主要为 Zn(cit)⁻ 和 Zn(cit)₂⁴⁻ 等。

由 pH 对铜、锌组分在浸出体系固相部分的质量分数分布的影响和热力学分析结果可知, pH 的升高使固相中的杂质质量分数增加, 结合热力学分析,

2 种杂质在浸出体系中主要以离子态为稳定存在物相, 但因铅膏本身的包裹结构, 仍然有部分杂质被包裹残留在铅膏内部, 在铅膏向产物柠檬酸铅转化的过程中, 这部分杂质转移至柠檬酸铅产物的内部。而随 pH 的升高, 柠檬酸铅有溶解的趋势, 而杂质因被包裹, 溶解量较小, 从而使得杂质质量分数有提高的趋势, 其机理如图 5 所示。

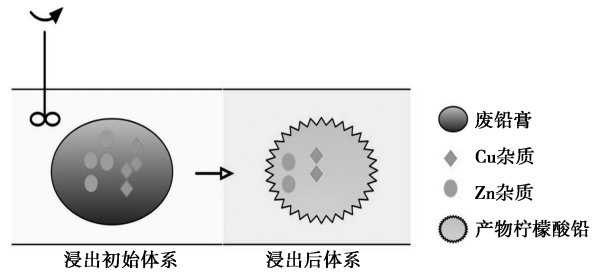


图5 废铅膏浸出过程杂质分布示意图

3 结论

通过优势组分相图和 Fraction 组分分布图的分析可知, 在 pH 小于 2.6 时, Cu 主要以 Cu²⁺ 为稳定存在物相;当 pH 为 2.6~3.8 时, Cu 主要以 Cu₂(cit)₂²⁻ 为稳定存在物相; pH 继续增加, 主要以 Cu₂(cit)₂OH³⁻ 形式稳定存在。在 pH 小于 2.2 时, Zn 主要以 Zn²⁺ 形式稳定存在;当 pH 为 2.2~4.1 时, 主要以 Zn(Hcit) 的形式稳定存在。随着 pH 继续增加, 柠檬酸铅有溶解趋势, 促进杂质质量分数的增加。

参考文献

- [1] Zhang W, Yang J, Wu X, et al. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 108-122.
- [2] 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 & Technology, 2018, 52: 2235-2241.
- [3] Tian X, Gong Y, Wu Y, et al. Management of used lead acid battery in China: Secondary lead industry progress, policies and problems [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2014, 93: 75-84.
- [4] Pan J, Sun Y, Li W, et al. A green lead hydrometallurgical process based on a hydrogen-lead oxide fuel cell [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1-6.
- [5] 彭容秋. 铅冶金学[J]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [6] 王玉, 王刚, 马成兵, 等. 废铅蓄电池铅膏湿法回收制取氯化铅技术的研究[J]. 安徽化工, 2010, 36(6): 24-27.
- [7] Gao P, Lv W, Zhang R, et al. Methanothermal treatment of carbonated mixtures of PbSO₄ and PbO₂ to synthesize α-PbO for lead acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 363-369.
- [8] Zhu X, Yang J, Gao L, et al. Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion [J]. Hydrometallurgy, 2013, 134-135(3): 47-53.
- [9] Zhu X, He X, Yang J, et al. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250-251(8): 387-396.
- [10] 鲍资茂, 刘小成, 余思琪, 等. 多种金属对铅酸电池性能影响的研究现状[J]. 广州化工, 2014, 42(7): 7-8. ■