

化学转化法处理废铅酸电池铅膏 制备超细氧化铅

郭光辉, 曹新, 刘芳芳

(武汉科技大学湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:通过化学转化将废铅酸电池铅膏中的铅转化为草酸铅来回收铅。先用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 对废铅酸电池铅膏进行脱硫处理, 然后用硝酸和 H_2O_2 对脱硫后的铅膏进行浸出处理, 最后向得到的溶液中加入一定量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 制得草酸铅, 并将其在 550°C 下煅烧得到超细氧化铅粉体。同时对制得的草酸铅和氧化铅进行 XRD 和 SEM 分析。结果表明: 脱硫过程中铅膏脱硫率可以达到 99%, 浸出过程中铅膏浸出率可达到 95% 以上, 合成草酸铅过程中铅回收率为 95.3%; 采用将废铅酸电池铅膏转化为草酸铅来回收铅的新方法不仅环保, 而且铅回收率也较高。

关键词:废铅酸电池; 化学转化; 草酸铅; 超细氧化铅粉体

中图分类号: TM344.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0066-03

Preparation of ultrafine lead oxide from spent lead paste via chemical conversion

GUO Guang-hui, CAO Xin, LIU Fang-fang

(Key Laboratory of Hubei Province for Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Lead paste generated from spent lead acid battery is converted to lead oxalate via chemical conversion, mainly for recycling lead. The recycling process is conducted as follows: (i) converting the spent lead paste to lead carbonate using $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as the desulfurization conversion agents, (ii) leaching this desulfurized paste with an aqueous solution of nitric acid and H_2O_2 , (iii) converting the Pb (II) in the leaching solution into the lead oxalate precipitate by adding $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. The ultrafine lead oxide can be finally achieved by thermal decomposition at 550°C . XRD and SEM are used to characterize the lead oxalate and lead oxide. The results show that the conversion rate of lead sulfate is up to 99.5%. The leaching rate of desulfurized paste is above 95% and the lead recovery ratio is 95.3%. The lead oxalate prepared from spent lead paste and the lead oxalate prepared from pure materials are strip structures with size of 2-5 μm and the surface of the former is smoother. The lead oxide is tetragonal phase $\beta\text{-PbO}$, which is columnar structure with size of 100-300 nm. This study offers a new method to prepare lead oxalate or lead oxide from spent lead battery.

Key words: spent lead acid battery; chemical conversion; lead oxalate; lead oxide ultrafine powders

中国是世界上最大的铅酸蓄电池生产和消费国^[1]。废铅酸蓄电池铅膏中含有大量含铅硫酸盐和不同价态铅的氧化物^[2-3], 因此, 铅膏的回收利用成为废铅酸蓄电池回收利用的研究重点^[4-6]。近年来, 国内外对废蓄电池的湿法处理进行了广泛研究并提出了一系列工艺包括铅膏脱硫转化—还原浸出—电解沉积、铅膏直接浸出—电解沉积和铅膏直接电解沉积工艺^[7-8]。废铅膏不管经过高能耗的火法冶金或电积湿法冶金都是回收金属 Pb, 如果要将金属 Pb 作为原料再次用于生产铅酸蓄电池制备极板的活性物质, 必须经过能耗高、环境污染严重的生产工艺流程, 且所得产品活性不高。

开发低成本和环保的技术不仅能满足日益增长的铅需求, 而且能节约原材料。Zhu Xin-feng 等^[9]开发了一种回收铅的新方法, 该回收过程是先对铅膏进行脱硫, 然后对脱硫后的铅膏进行浸出处理, 最后向浸出溶液中加入柠檬酸或碳酸钠以得到柠檬酸

铅或碳酸铅来回收铅膏中的铅。此方法虽然能解决回收浸出溶液中的 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 很困难的问题, 但柠檬酸价格较贵。Masoud Salavati-Niasari 等^[10]用草酸盐代替柠檬酸与硝酸铅溶液反应合成草酸铅, 煅烧草酸铅制备出粒径只有 30~45 nm 的超细氧化铅粉体。利用纯物质硝酸铅为原材料合成的超细氧化铅粉体粒径小、性能高, 但硝酸铅价格昂贵, 经济性不高, 不适合应用于工业生产。笔者开发了一种将废铅酸电池铅膏通过化学转化制备草酸铅或氧化铅回收铅的新方法, 其中草酸盐可以抑制金属阳离子的聚集, 使生成的物质粒径变小。

1 实验部分

实验过程包含 3 个步骤: 第 1 步是称取 20 g 废铅膏, 加入不同用量的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 固体, 并加入一定量的去离子水(保证液固比为 5:1), 过滤反应后

的溶液,得到的固体经去离子水和无水乙醇反复洗涤,100℃干燥,最后得到脱硫后的铅膏。利用HCS-140型高频红外碳硫分析仪测定脱硫后铅膏中铅的质量分数;第2步是称取10g脱硫后的铅膏,加入不同用量的硝酸和H₂O₂ 6 mL,反应后的溶液过滤得到含Pb(NO₃)₂溶液,EDTA滴定法测定滤液中铅含量;第3步是向步骤2中得到的溶液中加入一定量的Na₂C₂O₄,经过滤、洗涤、100℃干燥得到草酸铅固体,并将草酸铅固体在550℃下煅烧得到超细氧化铅粉体。

2 结果与讨论

2.1 废铅膏(NH₄)₂CO₃ 脱硫处理实验

2.1.1 脱硫剂(NH₄)₂CO₃ 用量的确定

脱硫实验在置于恒温水浴中的三口烧瓶中进行,并伴有机械搅拌。实验条件:转化温度为35℃,液固比为5:1,转化时间为2h,不同(NH₄)₂CO₃用量下的铅膏脱硫率如图1所示。

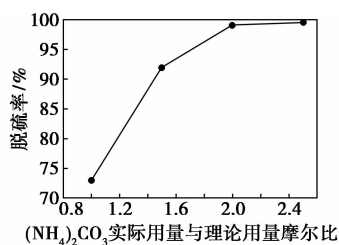
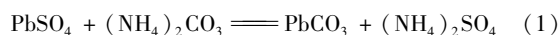


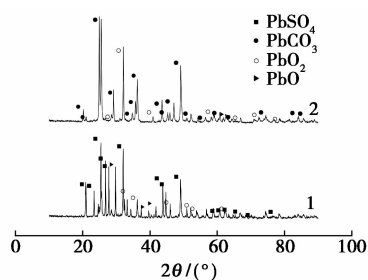
图1 不同(NH₄)₂CO₃用量下的铅膏脱硫率

由图1可知,铅膏脱硫率随着转化剂用量的增加而提高。当(NH₄)₂CO₃用量为理论用量的2倍时,铅膏脱硫率已达到99%,继续增加转化剂的用量时,铅膏脱硫率变化很小,因此选(NH₄)₂CO₃用量为理论用量的2倍较为合适。

查阅溶度积常数可知:PbSO₄的溶度积常数为1.6 × 10⁻⁸,PbCO₃的溶度积常数为7.4 × 10⁻¹⁴,PbCO₃较PbSO₄更稳定,脱硫过程为:



2.1.2 脱硫前后铅膏XRD分析



1—原始铅膏;2—脱硫后铅膏

图2 原始铅膏和脱硫后铅膏XRD分析

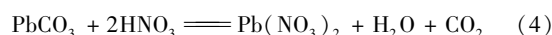
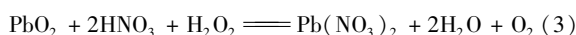
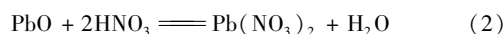
铅膏脱硫前后XRD分析如图2所示。由图2可以发现,脱硫后铅膏主要含有PbCO₃和PbO₂,表明铅膏中几乎所有的PbSO₄已经转化为PbCO₃,脱硫后的铅膏含铅率为79.37%。

2.2 脱硫后铅膏浸出处理

将脱硫后铅膏加入到硝酸和H₂O₂中进行常温浸出处理,考察了硝酸的用量、反应时间、液固比对铅膏浸出率的影响。

2.2.1 硝酸用量对铅膏浸出率的影响

脱硫后的铅膏主要含有PbCO₃、PbO₂和PbO,其中PbCO₃和PbO能直接溶于硝酸,PbO₂经H₂O₂还原才能溶于硝酸,浸出过程如下:



反应温度为常温,液固比为5:1,反应时间为2h,30% H₂O₂用量为6 mL,不同硝酸用量下的铅膏浸出率如图3所示。

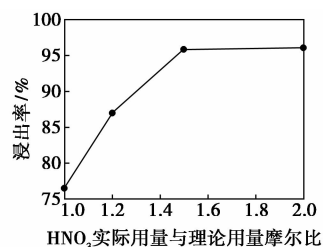


图3 不同硝酸用量下的铅膏浸出率

由图3可以看出,铅膏浸出率随着硝酸用量的增加而增加。当硝酸用量为理论用量的1.5倍时,铅膏浸出率已达到95.83%;硝酸用量继续增加到理论用量的2倍时,铅膏浸出率为96.07%,浸出率提高幅度不是很大。因此选硝酸用量为理论用量的1.5倍较为合适。

2.2.2 液固比对铅膏浸出率的影响

反应温度为常温,反应时间为2h,H₂O₂用量为6 mL,硝酸用量为理论用量的1.5倍时,不同液固比下的铅膏浸出率如图4所示。

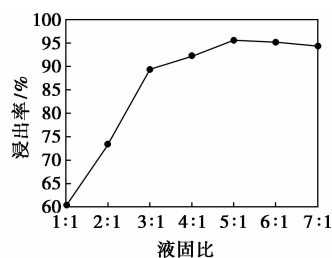


图4 不同液固比下的铅膏浸出率

由图 4 可以看出,随着液固比的增大,铅膏浸出率先增大后减小。液固比为 1:1 时,铅膏浸出率较低,这主要是因为液固比太小,反应物浓度大,反应物容易聚集,使反应不完全;液固比增大到 5:1 时,铅膏浸出率达到 95% 以上;液固比继续增大,反应物浓度小,影响浸出反应的进行,铅膏浸出率有减小的趋势。因此选液固比为 5:1 较为合适。

2.3 合成草酸铅实验

2.3.1 合成草酸铅

量取 100 mL 浸出溶液(浸出溶液铅浓度为 3.33×10^{-4} mol/mL),向其中加入等化学计量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 固体,并向其中加入 100 mL 水,反应得到的白色沉淀经过滤、洗涤、 60°C 干燥,得产物草酸铅,记为产物 A,收集滤液并测定其中的铅浓度,结果如表 1 所示。

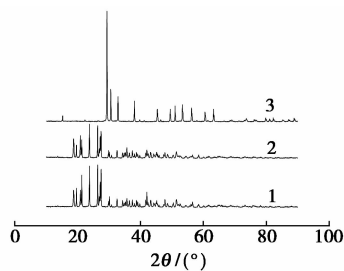
表 1 合成草酸铅实验中铅的回收率

回收前溶液中 铅的量/mol	回收后溶液中 铅的量/mol	铅的回 收率/%
3.33×10^{-2}	1.57×10^{-3}	95.3
2×10^{-2}	0.67×10^{-3}	96.7

称取 0.02 mol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固体溶于 100 mL 水中,向其中加入等化学计量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 固体,并向其中加入 100 mL 水,反应得到的白色草酸铅沉淀记为产物 B,收集滤液并测定其中的铅浓度,结果如表 1 所示。

2.3.2 合成的草酸铅以及煅烧生成的氧化铅 XRD 分析

合成的草酸铅以及煅烧生成的氧化铅 XRD 分析如图 5 所示。由图 5 可以发现,产物 A 和产物 B 的 XRD 图基本上是一样的,与标准图谱相对比可知,两产物均是草酸铅,而且其中均不含 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaNO_3 等杂质;图 5 中谱线 3 与标准图谱对比可知,生成的氧化铅为正交相位的 $\beta\text{-PbO}$ 。



1—产物 A;2—产物 B;3—氧化铅

图 5 产物 A、产物 B 和氧化铅 XRD 分析

2.3.3 合成的草酸铅以及煅烧生成的氧化铅 SEM 分析

合成的草酸铅以及煅烧生成的氧化铅的 SEM 图如图 6 所示。由图 6 可以知,产物 A 和产物 B 晶型基本相同,均呈堆积条状,粒径为 2~5 μm ,只是产物 A 晶型表面较产物 B 晶型表面更光滑,原因是浸出溶液中少量的 H_2O_2 和 HNO_3 对晶型的生长有影响;煅烧生成的氧化铅结构呈鳞片状结构,粒径为 100~300 nm。

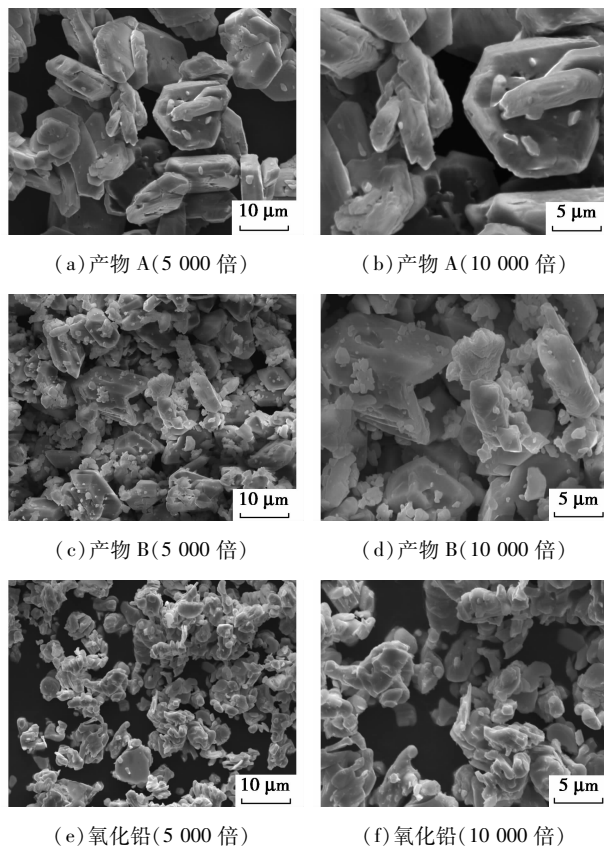


图 6 产物 A、产物 B 和氧化铅的 SEM 图

3 结论

(1) 废铅酸电池铅膏脱硫过程中脱硫率可以达到 99%,浸出过程中铅膏浸出率可达到 95% 以上,合成草酸铅过程中铅回收率为 95.3%。

(2) 以废铅酸电池铅膏制得的草酸铅和纯物质制得的草酸铅纯度均很高,结构规整,呈条状堆积,粒径为 2~5 μm ,只是前者表面更光滑,原因是浸出溶液中少量的 H_2O_2 和 HNO_3 对晶型的生长有影响;煅烧生成的氧化铅为正交相位的 $\beta\text{-PbO}$,结构呈鳞片状,粒径为 100~300 nm,可直接用于制备高性能的铅酸蓄电池。

(下转第 70 页)

EtOH、1.35 mL TBOT 和 1 mL HAC 的混合溶液,氨水调节 pH 至 6.5,室温静置得 SiO₂-TiO₂ 复合醇凝胶;常温下于 50 mL 无水乙醇/正硅酸乙酯 [V(ETOH)/V(TEOS) = 4] 中老化 24 h;用正己烷置换除去凝胶中的乙醇、水、乙酸及其他有机分子;分别于 120、200、300℃ 下干燥 2 h,得 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 9$ 的 SiO₂-TiO₂ 复合气凝胶,分别标记为 Ae-9-120℃、Ae-9-200℃、Ae-9-300℃。

1.2 催化剂的表征

利用帕纳科公司 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行晶像结构分析,测试条件 Cu 靶,管电压为 40 kV,电流为 40 mA,步径为 0.033。利用 Micromeritics ASAP 2010 V5.02 型物理吸附仪进行 N₂ 等温吸脱附分析。利用 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 IR 表征。利用岛津 2550 紫外可见分光光度计(UV-vis SPECTROPHOTOMET)对催化剂进行表征。

1.3 催化反应

将 10 mmol 苯乙烯、10 mL DMF、0.15 ~ 0.45 g SiO₂-TiO₂ 复合气凝胶催化剂加入二口圆底烧瓶,加热至 40 ~ 80℃,磁力搅拌并冷凝回流,2.5 ~ 30 mmol 30% 双氧水于反应开始后 30 min 内加入。反应 4 ~ 10 h 后,反应液离心分离,滤液用气相色谱(Agilent 6890N,毛细管柱:INNOWAX,0.25 mm × 30 m,FID)定量分析,其中甲苯为内标物。GC-MS(CP-3800/Saturn2000 气/质联用仪,毛细管色柱:CP-SIL8,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)定性分析。苯乙烯转化率 X_{styrene} 、环氧苯乙烷选择性 S_{SO} 、苯甲醛选择性 S_{BA} 、环氧苯乙烷收率 Y_{SO} 、双氧水转化率

$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、双氧水有效利用率 $U_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 的计算式如下:

$$X_{\text{styrene}} = (n_{\text{styrene}}^0 - n_{\text{styrene}}) / n_{\text{styrene}}^0$$

$$S_{\text{SO}} = n_{\text{SO}} / (n_{\text{styrene}}^0 - n_{\text{styrene}})$$

$$Y_{\text{SO}} = X_{\text{styrene}} S_{\text{SO}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = (n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}_2}) / n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$$

$$U_{\text{H}_2\text{O}_2} = (n_{\text{styrene}}^0 - n_{\text{styrene}}) / n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 X_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

其中, n_{styrene}^0 为反应前加入的苯乙烯物质的量; n_{styrene} 为反应后烧瓶内残留的苯乙烯物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ 为反应前加入的双氧水物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为反应后烧瓶内残留的双氧水物质的量。

2 结果与讨论

2.1 不同干燥温度下 SiO₂-TiO₂ 复合气凝胶的表征

Ae-9-120℃、Ae-9-200℃ 和 Ae-9-300℃ 的 XRD 图谱(未列出)中未出现任何物相的特征峰,表明 3 个样品均为无定型结构,即 TiO₂ 在气凝胶中均以无定型态分散或晶粒尺度低于 XRD 检测限。

3 个样品的结构参数如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着干燥温度的提高,气凝胶的比表面积逐渐减小,平均孔容及平均孔径均先略有增加后减小。当干燥温度达到 200℃ 时,气凝胶网状结构内的残留溶剂进一步挥发使得气凝胶纳米网状结构有所膨

表 1 SiO₂-TiO₂ 复合气凝胶的物理特性

催化剂	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g})$ ①	D_{p} / nm ②
Ae-9-120℃	997	1.14	4.58
Ae-9-200℃	825	1.37	6.65
Ae-9-300℃	731	1.02	5.59

注:①样品平均孔容;②样品的平均孔径。

damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 960 - 65.

[5] Zhu Xin-feng, He Xiong, Yang Jia-kuan, et al. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250: 387 - 396.

[6] Kreusch M A, Ponteb M J J S, Pontec H A, et al. Technological improvements in automotive battery recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 52: 368 - 360.

[7] 侯慧芬. 从废铅酸蓄电池中回收有价金属 [J]. 上海有色金属, 2001, 22: 181 - 186.

[8] 郭翠香, 赵由才. 从废铅蓄电池中湿法回收铅的技术进展 [J]. 东莞理工学院学报, 2006, 13(1): 81 - 86.

[9] Zhu Xin-feng, Li Lei, Sun Xiao-juan, et al. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion [J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118: 24 - 31.

[10] Masoud Salavati-niasari, Fatemeh Mohandes, Fatemeh Davar. Preparation of PbO nanocrystals via decomposition of lead oxalate [J]. Polyhedron, 2009, 28: 2263 - 2267. ■

(上接第 68 页)

(3) 将废铅酸电池铅膏转化为草酸铅是回收铅的一种新方法,该方法不仅经济环保,而且铅回收率较高,利用草酸铅制备的氧化铅粒度比其他方法制备的氧化铅粒度更小。

参考文献

[1] Zhu Xin-feng, Liu Wan-chao, Yang Hai-yu, et al. Preparation of ultrafine PbO powders from lead paste in spent lead acid battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 1(23): 132 - 136.

[2] 杨家宽, 朱新锋, 刘万超, 等. 废铅酸电池铅膏回收技术的研究进展 [J]. 现代化工, 2009, 29(3): 32 - 37.

[3] 齐美富, 郑园芳, 桂双林. 废铅酸蓄电池中铅膏氯盐体系浸取铅的动力学研究 [J]. 矿冶工程, 2010, 30(6): 61 - 64.

[4] Lyakov N K, Atanasova D A, Vassilev V S. Desulphurization of