

文章编号:1673-9981(2008)02-0141-04

固相电解法从废铅酸蓄电池中回收铅

马旭,王顺兴,李晓燕

(河南科技大学,河南 洛阳 471003)

摘要:用阴极固相电解还原法,将脱硫后的铅膏置于特制的阴极架上,在氢氧化钠溶液中通以直流电进行电解。对电解工艺参数进行了试验,结果表明,采用阴极固相电解还原法从废铅酸蓄电池回收金属铅的最优工艺参数是:电解液 $w(\text{NaOH})$ 为 10%~15%、电压 1.4~2.0 V、温度 40~60℃。

关键词:废铅蓄电池;湿法冶金;铅回收;电解

中图分类号: TQ914.3 **文献标识码:** A

铅的用途甚广,其年产量在有色金属中仅次于铝、铜、锌,居第四位^[1]。为了节约有限的矿物资源,避免废铅物料对环境的污染,国内外都十分重视废铅物料的回收利用。1998年西方各国的再生精铅产量占精铅总量的 59.8%^[2]。

再生铅的原料包括废铅酸蓄电池、压延铅材、各类铅合金、电缆护套及其它含铅废料。其中废铅酸蓄电池约占再生铅原料总量的 85%以上^[3],由于废铅酸蓄电池中的铅成分较复杂,除金属铅外还含有 PbO 、 PbO_2 和 PbSO_4 ,再生处理过程较复杂。目前,处理废铅料主要以火法冶金为主,而火法冶金处理含铅废料除用 SB 炉熔炼外,其它方法难以满足环保要求^[4]。为此,研究湿法冶金处理含铅废料很有必要,固相电解还原法具有节能、环保、经济效益和社会效益显著等优点,应用前景广阔,值得推广。

1 试验

1.1 废铅酸蓄电池中的铅来源、结构及组成^[5]

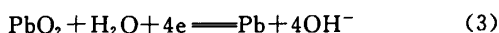
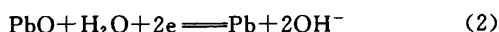
铅蓄电池经过多次放电—充电—放电循环后,电池的容量会逐渐下降,当它的容量下降到一定程度或栅板严重损坏而不能修复时,电池即报废。废铅蓄电池中的铅主要来自正负极栅板及活性物质。未

被腐蚀的电极板和连接物中的含铅量约占废蓄电池总铅量的 45%~50%,被腐蚀的极板和由活性物质组成的浆料或渣泥(一般称为铅膏或填料)约占电池总铅量的 50%~55%。

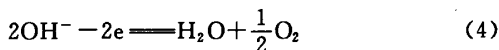
1.2 固相电解法的工艺原理^[6]

固相电解还原法由中国科学院化工冶金研究所提出,可直接用于电解处理铅膏。固相电解法是采用 NaOH 水溶液作电解液,阴、阳极均由不锈钢板制成,在阴极的两面附设不锈钢折槽。经 8 mol/L NaOH 溶液浆化的铅膏填充于阴极板两面上的折槽中,电解时铅膏中的固相铅化合物从阴极表面获得电子而还原为金属铅。

阴极反应为:



阳极反应为:



1.3 试验设备及材料

设备:1000 mL 烧杯、试管棒、HHS-2S 型电子恒温不锈钢水浴锅、DH1719A-4 型单路稳压稳流电源、阴极为 150 mm×60 mm 的不锈钢板、阳极为

收稿日期:2007-10-11

作者简介:马旭(1976—),男,河南洛阳人,硕士研究生。

156 mm×60 mm 的不锈钢板、工业天平。

材料：废铅酸蓄电池、氢氧化钠。

1.4 试验方法

试验装置示意图如图 1 所示。首先将脱硫后的铅膏置于阴极上的不锈钢折槽中，并连上导线，然后把阳极也连上导线，将两个电极保持一定的距离放入盛有 NaOH 溶液的烧杯中，再将烧杯放入水浴锅中电解。记录电流、电压变化及电解时间。

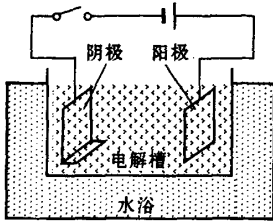


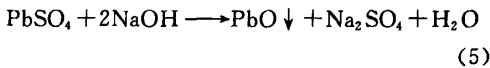
图 1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experiment apparatus

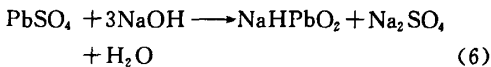
1.5 脱硫

首先去除废铅酸蓄电池的外壳，取出废极板，将极板上的铅土取下，研碎。然后过 0.15 mm 筛，再把筛下铅土按比例放入盛有氢氧化钠溶液的容器内，加热至 80℃ 并不停地搅拌，使铅土内的硫酸铅脱硫，生成氧化铅。

脱硫反应主要以式(5)进行：



当 NaOH 过量或浓度较高时，按式(6)进行反应：



若铅土中 PbSO_4 的含量较高，需添加过量的 NaOH，先按反应式(6)进行脱硫，再按反应式(5)进行脱硫。按反应式(5)脱硫后，滤液中主要含 Na_2SO_4 ，不含铅^[7]。

脱硫的工艺条件为： $n(\text{NaOH}) : n(\text{PbSO}_4) = 2.5 : 1$ ； $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{PbSO}_4 + \text{NaOH}) = 10 : 1$ ；温度约 80℃；铅土粒度 0.125~0.15 mm。按上述工艺条件反应 80 min 后，铅土的脱硫率可达 99.6%。脱硫后，将滤渣放在阴极的不锈钢折槽上，然后置于 NaOH 溶液中电解^[8]。

2 试验结果与分析

2.1 电解液浓度的影响

电解液浓度试验的工艺条件列于表 1，电解时电流随时间的变化如图 2 所示。

表 1 电解液浓度试验工艺参数

Table 1 Process parameters for electrolyte concentration test

温度/℃	电压/V	电解液浓度 $w(\text{NaOH})/\%$
50	1.4	10, 15, 20

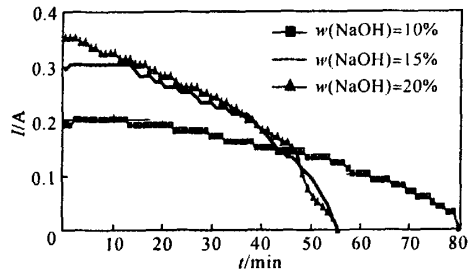


图 2 不同电解液浓度的电解曲线

Fig.2 Electrolysis curves at different electrolyte concentrations

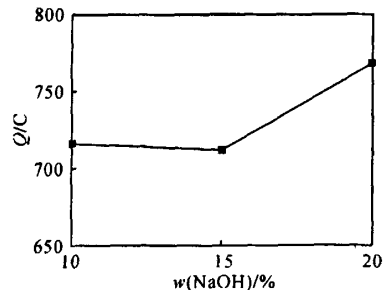


图 3 生产 1g 铅的耗电量与电解液浓度的关系

Fig.3 Relationship between electrolyte concentration and power consumption for producing 1g lead

由图 2 可以看出，电解液浓度 $w(\text{NaOH})$ 为 10%~15% 时，最大电流随电解液浓度的增大而增大。其原因是：电解液浓度增大，溶液中各物质的活度增加，电流变大^[6]。当电解液浓度高于 15% 后，电流随浓度的增加变化不显著。

图 3 为在本试验条件下生产 1 g 铅的耗电量与

电解液浓度的关系.由图 3 可见,当电解液浓度为 15%时,生产单位质量铅的耗电量最低,电流效率最高.

2.2 电压的影响

确定电压范围的原则是:一是要使电解反应能够进行,二是副反应不能对电解反应造成影响.若电压低于 1.3 V,电流小于 0.05 A,电解过程极其缓慢;若电压高于 1.8 V,PbO 电解完后会发生水的电解,并且随电压的升高,水的电解反应越剧烈,当电压达到 2.4 V 时,阴极上产生的大量气泡使阴极板上生成的海绵状铅膏漂浮起来,将已经生成的铅冲入电解槽中,造成收集困难.因此,将电压下限定为 1.4 V,上限定为 2.2 V.

电压试验的工艺条件列于表 2,试验结果如图 4 所示.

表 2 电压试验工艺参数

Table 2 Process parameters for voltage test

温度/℃	电解液浓度 w(NaOH)/%	电压/V
50	10	1.4,1.6,1.8,2.0,2.2

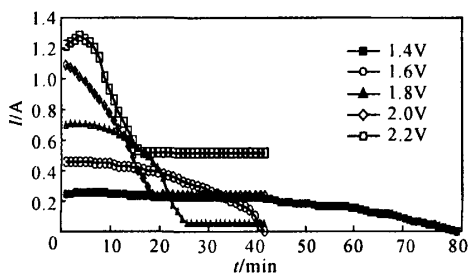


图 4 不同电压下的电解曲线

Fig. 4 Electrolysis curves at various voltages

将在不同电压下的电解电流随时间变化的数据通过积分,得出电压与生产 1 g 铅的耗电量之间的关系曲线(图 5).由图 5 可以看出:电压在 1.4~2.0 V 范围内,生产 1 g 铅的耗电量随着电压的升高而缓慢增大.当电压高于 2.0 V 后生产 1 g 铅的耗电量迅速上升.由此可见,在合适的电解电压 1.4~2.0 V 内,电压越低,生产 1 g 铅的耗电量越低,电流效率也越高.

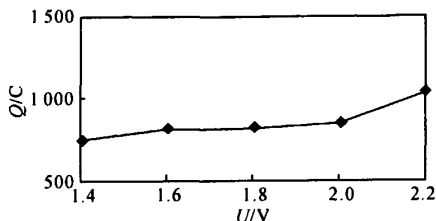


图 5 不同电压下生产 1g 铅的耗电量

Fig 5 The power consumption for producing 1g lead at different voltages

2.3 温度的影响

由于试验温度升高,电解时的起始电流增大,电解反应剧烈,所产生的大量氧气在上升的过程中使电解液挥发严重,因此,将温度的上限设为 90℃.温度试验的工艺条件列于表 3,试验结果如图 6 所示.

表 3 温度试验的工艺条件

Table 3 Process condition for temperature test

电压/V	电解液浓度 w(NaOH)/%	温度/℃
1.4	10	30,40,50,60,70,80,90

由图 6 可见,在不同的温度下,电流都是在电解开始时的短时间内迅速增大,并出现一个最大值,随着电解时间的增加,电流再慢慢下降到零.温度越高,电解液的活度越大,导电能力越强,最大电流也越大,电解时间越短.综合考虑各方面的因素,合适的电解温度为 40~60℃.在此温度范围内,电解温度越高,生产单位质量的铅的耗电量越低,电流效率越高.

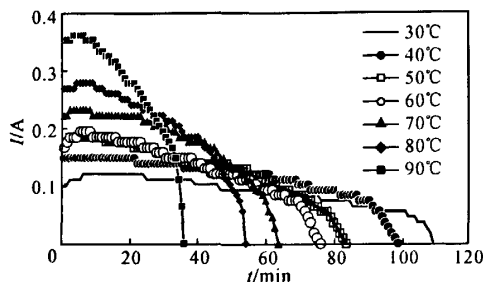


图 6 不同温度下的电解曲线

Fig. 6 Electrolysis curves at different temperatures

3 结论

(1) 脱硫过程和电沉积过程分别进行, 获得的电解液较纯净, 几乎不含 SO_4^{2-} , 有利于获得高纯度的电沉积铅粉, 通过两种脱硫工艺, 可直接获得纯度较高的副产物 Na_2SO_4 , 铅的损失较小。

(2) 影响电解电流效率的主要因素是温度、电解液浓度和电压。试验结果表明, 合适的温度是 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, 超过这个范围, 电流效率快速下降。电解液的浓度范围是 $10\%\sim 15\%$, 在此范围内, 浓度越高, 电流效率越高; 浓度超过 15% , 电流效率提高不大。合适的电压是 $1.4\sim 2.0\text{ V}$, 在此范围内, 电压越低, 电流效率越高。

(3) 经济合理的电解工艺参数是: 电压 $1.4\sim 2.0\text{ V}$ 、温度 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 、电解液中 $w(\text{NaOH})$ 为 $10\%\sim 15\%$ 。在此条件下, 电解时的电流密度可以达到 700 A/m^2 以上, 甚至高于 2000 A/m^2 。在实际生产中应尽可能在较低的电压下进行电解, 以降低电能消耗。

本文只是针对废蓄电池里面的铅膏进行电解回

收, 而对废蓄电池中的废硫酸、隔板、橡胶、板栅的回收处理未进行研究, 因此, 全面处理废蓄电池的工艺还有待于广大科技工作者的共同研究。

参考文献:

- [1] 王忠伟, 段颖, 王晓冬. 废铅酸蓄电池的回收利用和管理对策[J]. 环境保护, 2005, 30(1): 5-7.
- [2] 李富元. 我国废铅蓄电池回收处理环境现状及对策[J]. 中国资源综合利用, 2000(4): 40-42.
- [3] 胡刚, 王祖兵, 吴立斌, 等. 乡镇废旧蓄电池回收对环境 and 儿童铅的影响[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(12): 1446-1448.
- [4] 陆克源. 固相电解法——一种再生铅的新技术[J]. 科技园地, 2005(12): 16-17.
- [5] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学(下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 40-45.
- [6] 唐谟堂, 曹判. 湿法冶金设备[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 334-336.
- [7] 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.
- [8] 乐颂光, 鲁君乐, 何静. 再生有色金属生产[M]. 2版. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 309-322.

Recycling of lead from the wasted lead-acid battery by solid phase electrolysis

MA Xu, WANG Shun-xing, LI Xiao-yan

(Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: A method of solid phase electrolysis was employed for lead recycling. The lead paste after desulphurization was placed on special cathode planes in the sodium hydroxide solution followed by DC electrolysis. The electrolysis process parameters were studied. The optimum process parameters for recovering lead from Lead-acid battery are electrolyte of $w(\text{NaOH})$ $10\%\sim 15\%$, voltage of $1.4\sim 2.0\text{ V}$, and temperature at $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: scrap lead acid battery; hydrometallurgical; lead recovery; electrolysis