

文章编号:1673-9981(2010)04-0235-06

铅酸电池行业的低碳材料与技术研究

方瑜^{1,2,3}, 舒月红^{1,2,3}, 陈红雨^{1,2,3}

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2. 广东高校储能与动力电池产学研结合示范基地, 广东 广州 510006; 3. 电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广东 广州 510006)

摘要:浅析了铅酸蓄电池行业低碳材料与技术的应用与发展. 一方面阐述了铅酸蓄电池生产过程各个环节中可能涉及到的低碳材料与技术, 包括铅粉、板栅合金、胶体电解质、和膏涂板、固化、化成充电等; 另一方面从预处理和铅冶炼两方面介绍了废旧铅酸蓄电池回收过程中所应用到的低碳技术.

关键词:铅酸蓄电池; 铅回收; 低碳

中图分类号: TM912.1

文献标识码: A

电池工业是全球新能源领域和国际能源安全的重要组成部分, 而铅酸蓄电池产业作为电池工业的重头戏, 是二十一世纪最有发展前途和应用前景的新型绿色能源. 铅酸蓄电池行业本身就是低碳的代表, 原因在于废铅酸蓄电池的回收和再生铅的生产, 一方面消除了废铅酸蓄电池这一含铅危险废物在回收领域因处置不当所造成的环境污染; 另一方面也通过环保可行的方式实现了铅资源的循环再生, 实现了从再生到资源的转变, 完成了物质的闭路循环. 但是铅酸蓄电池行业在生产 and 回收再生过程中具有高能耗、高污染的特点, 这就是本文研究铅酸蓄电池行业低碳材料与技术的原因所在.

1 铅酸蓄电池生产过程中的低碳材料与技术

在铅酸蓄电池生产过程中, 从铅粉生产、板栅铸造、胶体电解液、和膏涂板, 固化以及化成等几个方面都涉及到低碳材料与技术的应用, 下面就这几方面进行阐述.

1.1 铅粉制造

铅粉生产作为整个铅酸蓄电池生产的核心, 生产的铅粉主要是用于极板的铸造. 大多数铅酸蓄电

池制造企业所用的铅粉是由 70%~80% 的 PbO 和 20%~30% 的自由铅组成的混合物. 目前, 生产铅粉的方法主要有: 球磨法、气相氧化法、化学方法、电化学方法及超声波法.

传统的球磨法和气相氧化法都存在着一一定的局限性. 球磨法能产生粒径较细的铅粉, 但是其耗能高、噪音大, 铅粉机的单位功率产量低. 气相氧化法具有耗能低、产量大、操作易于控制、环境污染小等特点, 但是其生产出的铅粉粒径太大, 制成的极板孔隙大、初始容量较大, 做成的电池充电接受性差、电池的初始容量偏低, 化成后容易导致正极板变形弯曲^[1].

目前, 各大蓄电池厂通过不断地技术改进与创新, 将传统的球磨法与气相氧化法进行改进, 以达到更好的节能减排的效果. 如在气相氧化法前面加一道磨球工序, 以减小铅粉粒径; 在气相氧化法中在正极膏中加入红丹, 并且控制其固化湿度在 95% 以上, 固化温度在 65~80℃, 这样可生产细颗粒、高氧化度的铅粉^[2]. 上述工艺具有耗能低、产量大、操作易于控制、环境污染小且生产出来的铅粉性能大大地提高.

除了以上工艺外, 目前铅粉的合成方法还包括有化学方法、电化学方法及超声化学方法, 但其关注

收稿日期: 2010-10-10

作者简介: 方瑜(1987—), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生.

的焦点在于如何更好地提高铅粉的性能、扩大其表面积方面,从而提高电池的性能。

1.1.1 化学方法

Joon-Ho Shin 等人^[3]采用化学方法让纯铝或纯镁在含有 Pb^{2+} 的 HCl 溶液中反应,反应温度在 90℃ 左右,得到海绵状的铅,之后将其在 300-400℃ 的电炉中氧化将其球磨,可以得到氧化铅。Julian Morales 等人^[4]采用 $Pb(CH_3-COO)_4$ 水解合成 PbO ,并将该产物在 170℃ 的高压环境中水热处理四天。M. Cruz 等人^[5]对 $Pb(CH_3-COO)_4$ 的水溶液进行化学喷雾热解法,通过改变基体温度、喷射速度以及溶液的浓度,探索出适合生产具有良好电化学性能的二氧化铅的条件。通过该化学方法得到的氧化铅颗粒规则粒径小,只有几微米,比表面积大,多孔,吸酸值有所升高,产物形态分布均匀,有的形状类似平板状,有利于后续反应中一氧化铅向二氧化铅的转化,并且具有良好的电化学行为,提高了电池初始容量和充电接受性,从而使电池的循环寿命更长,这样既节省了电能,也减少了电池成品在充放电时所排放的污染物,同时金属铅的含量也有所下降,节省了铅原料。

1.1.2 电化学合成法

N. Vatistas 等人^[6]采用电化学合成法,以 Ti/SnO₂ 为基底, $Pb(NO_3)_2$, HNO₃ 和 NaF 的混合溶液为电解液能制得纳米级二氧化铅。Peikang Shen 等人^[7]采用 Pt, Au 和 Ti 作为基底,加入甲醇和萘烷的 $Pb(NO_3)_2$, H₂C₂O₄ 和 NaF 作为电镀液来电沉积纳米级二氧化铅。电化学方法合成的产物内部有硫酸铅离子存在,在高温条件下这些离子能够促进二氧化铅还原,提高电化学活性。而且该方法能制造出纳米级的氧化铅,具有纳米范围的粒径,高的比表面积和良好的电化学行为,使成品电池的初始容量和充电性能更理想,循环寿命更长,因此也节省了电能,减少了电池成品在充放电时所排放的污染物,既节能又减排。

1.1.3 超声化学方法

超声化学方法是相对来讲更符合低碳理念的铅粉制造方法,原因在于其在放电过程中能够传递更多的电化学能量,具有良好的循环性能。Hasan Karami 等人^[8]对超声化学方法合成纳米一氧化铅进行了系统地研究,将超声技术引入化学反应中,通过对超声速度、反应物浓度、温度、以及加入结构导向剂的类型和用量等进行探讨,优化出合成纳米氧

化铅的超声合成方法。在以硝酸铅和碳酸钠为原料,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为结构导向剂的情况下,使用超声化学方法合成的铅粉不仅结构统一,而且在放电过程中能够传递更多的电化学能量,具有良好的循环性能,能使成品电池充电后更加经久耐用。

1.2 板栅合金铸造

板栅主要起电子集流体以及固定活性物质的作用,由于多孔的活性物质会渗透硫酸,使板栅发生腐蚀,板栅的耐蚀性对蓄电池的恒久耐用性有着重要的影响。但是由于要发挥电子传递的重要作用,尤其是正极板栅,应该具有良好的电子导电性,这就要求在使用过程中其腐蚀产物具有较低的阻抗^[9]。

板栅生产是蓄电池制造的一个重要环节,一般企业的板栅生产量往往非常大,每月都在几百万片以上。在板栅原材料—铅合金价格居高不下的情况下,提高合金原料的利用率和板栅的成品率、降低合金产渣率的产生,将是蓄电池企业节能降耗的必由之路。

1.2.1 铅渣处理

铅钙合金浇铸过程中,随着时间的延长,熔铅锅中会出现一层粘稠状的银白色渣,时间再长还有部分黄色的干渣出现。这层渣的主要成分为铝、钙、铅等氧化物。当操作不正当时,将导致熔铅锅内渣变多变厚的非正常现象。究其原因主要涉及浇铸工艺、设备、原料等因素,且主要是因为合金液温度控制不合理或采用过多回炉料等造成的。

采用先进的铅钙合金配制工艺,如严格控制合金浇铸温度,严格执行板栅生产工艺;合理利用废旧边角料等回炉料;再配合使用少量的铅减渣剂;可以较明显的减少铅渣的排放。特别是在配制铅钙母合金的过程中会产生大量浮渣,如果加以减铅渣剂处理,会明显减少配制铅钙成品合金时的铅渣量,也进一步减少铸板时铅锅中的浮渣量。

1.2.2 稀土合金的研究

在板栅合金生产节能减排中,采用环境材料替代有毒有害元素也是一种需引起我国蓄电池企业重视的趋势。目前,我国铅酸蓄电池产品普遍采用铅-镉-镉作为正极板栅合金,在配制、铸造 Pb-Sb-Cd 合金中,铸造温度过高时镉很容易挥发掉,成为镉烟,被操作人员吸收;并且镉容易损耗在铅渣中,铅渣收集和处理不当会给环境造成严重破坏。因此在铅酸蓄电池行业中研究采用其它环境友好材料替代镉、

铈等有毒有害元素势在必行。

近几年很多学者都对稀土合金进行过研究。魏杰等人^[10]认为,添加稀土 Ce 和 Y 能提高铅钙合金和铅铈合金的析氢过电位和合金的耐腐蚀性能,可以提高板栅合金的深循环性能。张绍辉等人^[11]还认为 Ce 对铅铈合金的电化学稳定性产生好的影响。李党国等人^[12]研究表明,稀土低钙高锡铅钙合金中稀土的加入使阳极腐蚀膜具有良好的力学性能,有利于电池深循环性能的提高和板栅与活性物质之间的结合,对延长电池的使用寿命有促进作用。杨炯等人^[13]认为铈土铈(Ce)具有与金属钙相似的电极电位,且铈具有较铅、钙、锡更高的硬度和更优良的机械性能。铈的加入能改善铅的阳极膜的阻抗特性,改善深循环性能。毛贤仙等人^[14]认为稀土 Ce 的加入,使铅钙合金的交流阻抗明显减少,Ce 有效地抑制了腐蚀膜中 PbO 的形成,降低腐蚀膜的厚度,腐蚀膜的颗粒趋于细化均匀,且腐蚀膜内的空穴明显减少,改善了正板板栅与活性物质之间的导电性,有利于延长电池的深放电循环寿命。周彦苞等人^[15]研究表明在铅中添加 Ce、Sm 和 La 降低在硫酸溶液中生长的阳极 Pb(II)氧化物膜的电阻。

华南师范大学与株洲冶炼集团一直从事无镉稀土合金(Pb-Ca-Sn-RE)的研究与开发,经过与浙江天能集团合作研究,经过多次试制,其循环寿命已经达到 Pb-Sb-Cd 合金所制电池同等水平^[2]。

1.3 胶体电池电解质

胶体蓄电池是在传统的铅酸蓄电池基础上发展起来的一种新型电池,又称“免维护蓄电池”,具备不污染环境、自放电小、耐震动性能好、耐超高温、耐超低温、电池性能稳定等优点。胶体蓄电池以乳白色半透明的冻胶状电解质代替硫酸液体电解质。由于胶体电解质具有电解质不流动、不漏酸、可防止活性物质脱落、减少自放电、延长电池使用寿命等优点,其研究、开发和应用得到重视。

在胶体里正确加入添加剂,可以降低硫酸溶液体系的氢键作用,在不影响胶体触变性等性能的前提下降低气相二氧化硅的添加量,降低电解质内阻和成本,提高铅蓄电池的容量恢复能力、延长蓄电池寿命、消除铅蓄电池极板硫化,可有效发挥气相二氧化硅的增稠和触变作用。

气相二氧化硅用于制备胶体电解质的添加剂有多种,常见的有磷酸、甘油等。生产胶体电池时,有时

把磷酸添加到电解液中,有时则没有把磷酸添加到电解液中。关于磷酸作用的研究,特别是关于它对循环寿命改进的研究结果表明,磷酸会吸附在二氧化铅表面,改变晶体的生长;同时磷酸阻碍了在正极活性物质和板栅之间的一层绝缘薄膜的形成。由于磷酸的加入,改善板栅材料与腐蚀的产物结合力,阻止硫酸铅阻挡层的形成,提高析氢与析氧过电位,减轻电池的自放电。关锋等人^[16]等还总结了其他电解液添加剂,如加入碱土金属硫酸盐,可以显著提高铅蓄电池的容量恢复能力、延长蓄电池寿命、消除铅蓄电池极板硫化。在电解质溶液中添加适量金属硫酸盐可以提高电池的启动性能。向电解液中加入金属离子络合物,可能降低放电时铅负极活性表面上所形成的铅离子的浓度,减少或防止致密硫酸盐层的形成,同时也降低了电解液中其它离子的浓度。

1.4 和膏涂板

和膏涂板是指采用一定保密配方的铅膏涂在极板上。在铅酸蓄电池生产过程中,和膏涂板是影响电池性能与质量最为关键的工艺之一。我国绝大多数铅酸蓄电池企业在涂板工艺上均采用淋酸的工艺,此工艺能产生大量的含铅酸性废水;此外,淋酸后导致电池内化成时在极板表面形成一层硫酸铅,增加化成的难度,增加电能损耗。目前,在国外发达国家的蓄电池企业中,已不采用淋酸的工艺,其在涂板之后用包膜机在极板表面包上一层纤维纸,这样就可以把淋酸、快速表面干燥两道工艺省去。

1.5 固化及化成

铅酸蓄电池生产过程中,和膏涂板后需要在一定的温度和湿度条件下,将铅膏牢牢地固定在极板上形成性能良好的腐蚀层,这就是固化。固化工艺的苛刻条件使得固化工艺成为能耗较大和生产周期较长的工艺,因此节能、提高生产效率、降低成本等是固化工艺的难点。传统的固化工艺大多采用室温固化、干燥,此方法由于无法对温度和湿度进行有效地控制,使得固化质量难以得到保证,并且其固化时间较长。缩短固化时间是节能的要求,目前国外许多公司(如 GNB 和 FAMM 等)均采用高温固化的方法,在 24 h 内就可以完成固化工艺。此外,部分企业在铅粉、铅膏中添加红丹,红丹使得固化变得更容易控制,可以缩短固化时间,达到节能的目的。

化成是一个充电过程,是铅酸蓄电池制造工序中电能消耗最高,产酸雾最多,排含酸含铅废水最多

的工序。化成主要有两种方法:极板化成(外化成),电池化成(内化成)。极板化成产生的酸雾很大,生产场地处于含酸废水的包围之中,排放大量含酸含铅废水,浪费水和电能。所以很多企业都采用内化成,即先组装电池,灌酸,最后再化成充电。它产生的污染小,节省能量。采用先进的充电设备和脉冲电流化成工艺等都能缩短时间,提高效率,节省能量。

2 铅回收过程中的低碳技术

中国每年约有30万t的废铅酸蓄电池产生,而中国再生铅原料85%以上来自废铅酸蓄电池,蓄电池消耗的铅,又有50%为再生铅。目前,含铅废物的综合回收利用和资源化得到了广泛的关注,废铅酸蓄电池的回收实现了铅资源的循环再生,并且避免了废旧电池对环境的污染。回收再生铅已成为实现铅工业可持续发展战略的不可缺少的重要组成部分。

据调查我国废旧电池再生铅厂近300多家,生产企业规模小、耗能高、污染重、工艺技术落后、金属回收和综合利用率低。国内处理废铅酸蓄电池基本上未采用预处理工艺,绝大部分厂家采用反射炉、水套炉等传统火法工艺,一些小企业甚至采用原始的土窑土炉冶炼,90%以上企业没有进行烟尘处理。这造成了铅回收率低,一般为80~85%,全国每年大约有2万t铅在冶炼过程中流失掉;综合利用率低,由于板栅金属和活性物质混炼,合金成分没有合理利用;能耗高,一般水平下,熔炼1t再生铅需要消耗500~600kg标煤;污染严重,熔炼过程中排出的铅蒸气、烟尘、二氧化硫均超过国家标准几十倍,造成严重的二次污染,破坏环境,危害人类健康。

2.1 预处理

废铅酸蓄电池的预处理技术,关键是使铅栅极和浆料得到有效的回收利用,并避免浆料中二氧化硫的污染。《铅锌行业准入条件》中对再生铅的技术已经提出了要求,对废铅酸电池采用机械化分选,并将塑料、铅极板、膏泥、废酸分别进行处理,这也是废铅酸电池无害化处理的发展方向。国外发达国家的铅酸蓄电池铅回收技术比较成熟,普遍采用了自动拆解。机械自动拆解是用一台破碎机或者锤式粉碎机先将电池加工成很小的碎片,然后不同物质通过重力分选开来,研究发现水力分离才是适当的方法。

采用水力分离器可以使铅膏和蓄电池的其他组份分离,并避免与其他组份进一步接触。例如电池膏首先通过旋转鼓或者振荡筛分离出来,然后再通过过滤装置或槽进行脱硫。剩下大部分碎料再通过水浮选装置由重力分离出含铅物料、来自电池壳的聚丙烯和主要是PVC或者玻璃和橡胶的剩余混合物。这样就提高了分选的效率,达到了很好的分离效果。废酸经过废水处理池处理后再重复利用。板栅可通过低温熔炼,直接做成合金或粗铅。塑料则经过清洗后作为副产品外售。对含硫铅膏采用脱硫预处理技术进行脱硫,再分别采用火法、湿法或干湿联合法工艺还原回收铅。

2.2 铅冶炼

在再生铅冶炼工艺上,目前国内外仍广泛采用火法冶炼处理废旧铅酸电池,西方发达国家大多采用短窑熔炼技术和铅浆料加入铅精矿处理技术。铅浆料的主要成分是硫酸铅、硫酸、硫酸酐、氧化铅等,回转式短窑熔炼浆料技术主要工作原理是将机械破碎之后分选出来的铅浆料进行转化,使硫酸铅转化为碳酸铅,然后进行短窑熔炼,避免了二氧化硫的污染。铅浆料加入铅精矿处理技术是将破碎并经过分选之后的浆料直接加到铅精矿中进行熔炼,产生的二氧化硫并入原生铅的制酸系统进行综合利用。该工艺减少了硫酸铅的转化工序,同时避免了二氧化硫的污染,并使其得到回收利用。

除了火法熔炼外,张正洁等人^[17]发现,在铅回收过程可以采用包括预处理、湿法脱硫及湿法电沉积冶炼在内的全湿法生产工艺,可以实现清洁生产。铅回收大于95%,脱硫率大于95%,电流效率大于95%,电铅质量优于1号电铅标准。彻底消除了传统火法普遍存在的严重的硫酸、铅尘、铅渣及二氧化硫污染。

最近,我国江苏新春兴再生资源有限公司开发了无污染再生铅低碳技术,采用了新型节能环保型熔炼炉(专利技术)吸收了反射炉和短窑2种设备的优点,热效率高,熔炼渣中的铅含量低。其熔炼炉炉体可以是1台2室,1台3室或多室。每室都有燃烧装置,预热、加料、熔炼等工艺过程能够交叉互换。当一个室加热时,高温烟气进入另一个室预热物料,然后从该室的烟道抽出,同时有除尘效果,实现热能的多级互换利用,以达到节能目的^[18]。

所以,可以采用湿法和火法冶炼复合的技术,将

废旧铅酸电池回收利用,不仅解决了铅污染的问题,还避免了铅回收过程中的SO₂污染环境。总之,铅回收技术已经越来越先进、成熟,为我国再生铅行业健康发展提供了强大的技术支持。铅的回收利用,实现了环境保护和资源的可持续发展,因此要大力发展再生铅工业,提高我国铅回收利用的水平,提高资源的综合利用率。

3 结 论

铅酸蓄电池经过这么多年的发展与完善,目前已成为广泛使用的一种化学电源,具有安全可靠、使用寿命长、适用范围广、可再生利用及造价低廉等优点,至今仍保持了顽强的生命力。但是,从行业未来发展的趋势来看,铅酸蓄电池还必须从技术创新上继续努力,才能保持产业的与时俱进与可持续发展。首先,从铅酸蓄电池生产的各个工艺上来看,必须进一步加大技术创新力度,研究新技术、新工艺、新材料,不断完善和改进蓄电池的性能,以保持铅酸蓄电池在化学电源中的主导地位,这是产业技术发展的一个方向;其次,在铅的回收上,关键在于优化管理,形成规模效益并改进现有回收处理工艺,解决废铅资源回收问题和环境污染问题,降低铅回收的成本。

参考文献:

[1] 赵瑞瑞,陈红雨. 铅酸蓄电池用铅粉的研究进展[J]. 蓄电池,2009(2):68-71.
 [2] 陈红雨. 电池工业节能减排技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
 [3] SHIN J H, KIM K W. Preparation for lead oxide for lead-acid battery by cementation reaction[J]. J Power Sources,2000,89:46-51.
 [4] MORALES J, PETKOVA G. Synthesis and characterization of lead dioxide active material for lead-acid batteries[J]. J Power Sources,2006,158:831-836.

[5] CRUZ M, EMAN L. Spray pyrolysis as a method for preparing PbO coatings amenable to use in lead-acid batteries[J]. J Power Sources,2002,108:35-40.
 [6] VATISTAS N, CRISTOFARO S. Lead dioxide coating obtained by pulsed current technique[J]. Electrochem Commun,2000(2):334-337.
 [7] PEI K S, XIAO L W. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide[J]. Electrochim Acta,2003,48:1743-1747.
 [8] KARAMI H, KARAMI M A, et al. Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. J Power Sources,2008,43:3054-3065.
 [9] 赵瑞瑞,李核,陈红雨,等. 连铸和浇铸铅钙板栅合金性能初探[J]. 蓄电池,2010,47(1):3-26.
 [10] 魏杰,赵力,孙芬莉,等. 含铈和钇的铅酸蓄电池板栅合金添加剂[J]. 中国有色金属学报,2007,13(2):497-501.
 [11] 张绍辉,王殿龙,闫智刚. 铈对铅锡合金板栅性能的影响[J]. 蓄电池,2007(3):125-128.
 [12] 李党国,周根树,姚靓,等. 稀土铅钙合金及其阳极腐蚀膜性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2006(2):95-97.
 [13] 杨炯,梁海河,柳厚田,等. 铅铈和常用板栅合金在硫酸溶液中生长的阳极膜的比较[J]. 复旦学报:自然科学版,2000,39(4):427-430.
 [14] 毛贤仙,唐征,胡信国,等. 铅钙锡铈合金腐蚀膜的结构和性能[J]. 电池,2003,33(6):345-347.
 [15] 周彦苞,杨春晓,马敏,等. 一种新型铅钨锡正板栅合金[J]. 高等学校化学学报,2003(9):1677-1679.
 [16] 关锋,张燕,刘洪燕,等. 铅蓄电池电解液添加剂的研究进展[J]. 当代化工,2010,39(1):81-105.
 [17] 张正洁,祁国恕,李东红,等. 废铅酸蓄电池铅回收清洁生产工艺[J]. 环境保护科学,2004,30(1):27-29.
 [18] 岳强,吴涛,杨静,等. 废铅酸电池回收处置清洁生产与循环经济实现[J]. 环境卫生工程,2010(2):4-6.

Study on low carbon materials and techniques of lead-acid battery industry

FANG Yu^{1,2,3}, SHU Yue-hong^{1,2,3}, CHEN Hong-yu^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 150040, China; 2. Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, China; 3. Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage of Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this paper, the low carbon materials and technology of lead-acid battery industry were analysed. On one hand, we illustrated the low carbon aspects involved in lead-acid battery manufacturing process of lead oxide, lead alloys, gel electrolyte, mixing, pasting, curing, formation etc. On the other hand, low carbon techniques in lead-acid battery recycling process was also analysed in this paper.

Key words: lead-acid battery; lead recovery; low carbon