

文章编号:1673-9981(2010)04-0264-04

## 铅酸蓄电池生产中的节能减排新工艺\*

马国正<sup>1</sup>, 董 李<sup>2</sup>, 熊正林<sup>2</sup>, 路俊斗<sup>2</sup>, 陈红雨<sup>1</sup>

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2. 肇庆理士电源技术有限公司, 广东 肇庆 526238)

**摘 要:**从我国铅酸蓄电池节能减排的现状出发,结合自有的节能减排新技术在肇庆理士电源技术有限公司的实施与推广,提出了一系列切实可行的铅酸蓄电池节能减排新工艺。

**关键词:**铅酸蓄电池; 节能减排; 再生铅

**中图分类号:** TM 912

**文献标识码:** A

随着交通、通讯、电子等工业的迅速发展和人们生活水平的提高,各类电池的产量与产值都得到迅猛的发展,我国的电池工业发展迅速,已经成为世界电池的生产基地与出口基地。铅酸蓄电池是大型二次电池,在产值、产量方面的市场份额一直保持在50%以上。铅酸蓄电池产品类型多样、应用广泛,如汽车、船舶等用的起动型蓄电池,用于电信、电厂、UPS电源等的固定型蓄电池,各类电动车用的动力型蓄电池和太阳能、风能用的储能蓄电池等。铅酸蓄电池是所有化学与物理电源中唯一能够垄断一种有色金属资源的电池,也是目前唯一能够实现再生循环利用的电池。我国铅酸蓄电池生产产量的增长主要归因于电动自行车和汽车的迅速增长、太阳能与风能储能需要迅速增加、电信与移动快速发展等。

目前,铅酸蓄电池在我国动力与储能电池领域处于绝对的垄断地位。无论光伏系统的储能电池,还是电动自行车等电池车辆的动力电池,98%以上使用铅酸蓄电池,而且基本上是免维护阀控密封铅酸蓄电池(VRLA)。在2007年“第二届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会”上,杨裕生院士在“电动车与可再生能源蓄电的发展之路”的特邀报告中重点强调“铅酸蓄电池没有过时”的观点,他呼吁国家自然科学基金委员会和国家863新材料技术领域专家组对传统铅酸蓄电池应给予足够重视,并尽快给予我国当前作为主要储能与动力电

源的阀控密封铅酸蓄电池立项支持。铅酸蓄电池的前景看好,销量和产量将会继续增长。但是铅酸蓄电池行业,铅行业是高能耗、高污染行业,节能减排压力越来越大,必须有一系列的有效的节能减排新技术来解决目前铅酸蓄电池行业高速发展的需求。

在全球气候变化深刻影响着人类生存和发展的背景下,以低能耗、低排放、低污染为基础的低碳发展,日益成为全球的热点和世界潮流。在广东省2010年科技计划的大力支持下,华南师范大学和肇庆理士电源技术有限公司合作,把华师自有的铅酸蓄电池节能减排系列新技术、新工艺和新材料、新设备成功的在肇庆理士得以应用与推广。前期项目进展顺利,已经取得较明显的节能减排效果。根据我们长期在铅酸蓄电池生产、研究领域的技术经验,结合此次广东省科技计划项目的顺利开展,就铅酸蓄电池的节能减排方面,提出下面几点措施。

### 1 我国铅酸蓄电池工业节能减排的现状

虽然我国已经成为世界最大的铅生产国和消费国,同时也是最大的铅酸蓄电池生产国。但在铅酸蓄电池工业的节能减排方面,还面临很多的问题,急切需要有成熟的节能减排新技术、新工艺的推广与应用。主要问题表现在下面几个方面:

收稿日期:2010-10-12

\* 基金项目:广东省科技计划资助项目(2010B010900035)

作者简介:马国正(1978—),男,甘肃靖远人,副教授,博士。

1) 铅钙合金配制工艺中存在的问题。普遍采用铅钙中间合金,能耗大,铅渣多。我国配制铅钙合金普遍采用小锅,并采用煤气或煤进行加热,一方面温度难控制,另一方面污染环境,排放严重。另外,在铅钙合金配制及铸造过程中铅渣太多,大多数中小型铅冶炼厂还采用把煤灰压入铅锅造渣除杂质,排放大量的二氧化硫等废气和粉尘。

2) 合金成分存在的问题:稀有贵金属锡含量高且存在有毒有害元素。在铅酸蓄电池中,Pb,Sb,Cd被环保部门列为有毒有害元素。而我国电动自行车蓄电池行业几乎90%的铅酸蓄电池产品都采用Pb-Sb(1.5%~1.7%)-Cd(1.5%~1.7%)作为正极板栅合金。

3) 我国大多数蓄电池企业使用岛津式铅粉机而不用巴顿式铅粉机。巴顿式铅粉机具有节能减排,清洁生产方面的优势:能耗低、产量高、占地面积小、铅尘排放较小、噪音小、易于操作、工艺稳定、开机一个小时就可以产出合格的铅粉。目前,全国使用的岛津式铅粉机普遍容量偏小,能耗大,不利于节能减排。

4) 淋酸工艺广泛采用。淋酸压酸增大含酸含铅废水的排放量,快速表面干燥窑的温度一般控制在90~130℃之间,增加能耗。有的企业不是用电加热,而是烧煤气,又增大废气排放。

5) 铅膏中拒绝加红丹。红丹在我国蓄电池行业使用不及发达国家普遍,添加红丹具有显著的节能减排效果。

6) 极板化成广泛使用,难以推广电池内化成工艺。极板化成能耗大,含铅酸性废水排放大。

7) 技术、设备、生产线的问题。国内大多数蓄电池企业的充放电机已经不适应节能减排的发展要求,在充放电机挖掘节能减排的潜力很大。并且,装配应采取自动化程度较高的装配生产线,提高生产效率,节约能源,减少铅尘、铅烟排放。

8) 密封铅酸蓄电池,几乎全部用胶粘剂封口。胶粘剂封口会产生溶剂挥发,排放有害气体。同时,胶粘剂固化需要加温,增大能耗。

此外,世界上再生铅在所有金属中再生率最高,其产量已超过原生铅产量,而废铅蓄电池占再生铅原料的85%以上,世界各国都十分重视废铅蓄电池的回收、再生问题。在我国,废旧电池回收利用真正实现全面产业化的技术还处于探讨和摸索阶段。主要面临处理技术落后、能耗高、综合利用率低、处理规模小、污染严重等问题。

## 2 铅酸蓄电池工业节能减排新技术

华南师范大学和肇庆理士共同申请的2010年广东省科技计划项目“系列节能减排新工艺在铅酸蓄电池生产中的应用与推广”顺利开展。通过借鉴其它铅酸蓄电池企业的有效节能减排措施,并且总结了在本项目实施过程所遇到的问题和经验教训,提出了下面一系列的节能减排新工艺,有望在其它蓄电池生产企业中加以推广应用。

### 2.1 铅减渣剂的全面使用

华南师范大学研制的一种新型铅减渣剂应用于铅冶炼厂、铅合金厂、铅酸蓄电池厂,获得了很好的节能减排效果:既可以清除或者减少铅渣量,大幅度地减少铅渣再生造成的铅以气态或粉尘形式汇同冶炼过程中所产生的二氧化硫污染,还可以减少铅渣再生造成的能源浪费。这种铅减渣剂还可以替代铅冶炼厂传统造渣剂煤灰,消除二氧化硫等有毒有害气体排放。

新型铅减渣剂表现出良好的节能减排方面技术性能和特点:减渣剂的复合无机盐反应充分,不残留有害成分于熔融铅或铅合金中;烟尘少,无刺激性气味,不产生有毒有害气体和腐蚀性气体;减少有效有价合金元素(如铅、锡、铝、钙、锑等)的损耗,减少铅损耗;铅与渣分离效果好,合金中有效元素回流,提高铅及合金利用率;减渣剂在铅液中产生大量气泡,搅拌并将铅液中夹杂和余渣带出,可消除铅及铅合金中的有害杂质;减渣剂起助燃作用,能缩短熔铅炉升温时间,使铅渣温度升高而便于铅渣中的合金元素回流入铅炉中。铅减渣剂可加入合金、板栅及片耳等边角料回收重熔的铅锅中作为除渣、清渣剂使用,也可以放入铸造铅钙合金板栅的熔铅炉中、铸焊机的熔铅炉中作为除渣、清渣剂使用,可以起到明显的节能减排效果。

### 2.2 采用新型稀土合金替代有毒有害镉元素及减少锡含量

第一,采用新型稀土铅基合金解决密封蓄电池锡含量高的问题。除电动自行车用密封蓄电池正极板栅合金普遍用Pb-Sb-Cd合金外,几乎所有阀控密封铅酸蓄电池(VRLA)的正负极板栅合金均采用Pb-Ca-Sn-Al合金。Sn是价格较为昂贵的金属,资源有限,从节能减排的角度出发,在铅钙合金中应该尽量

减少 Sn 的含量,华南师范大学开发了廉价易得的元素代替 Sn.

第二,采用新型稀土铅基合金解决电动自行车电池正极板栅含镉的问题.电动自行车蓄电池行业 95% 阀控密封铅铅酸蓄电池产品都采用 Pb-Sb (1.5%~1.7%)-Cd(1.5%~1.7%)作为正极板栅合金.因为铅镉合金能够有效地克服铅钙合金引起的早期容量损失和深放电循环寿命短的问题,同时其免维护性能接近铅钙合金.华南师范大学研制的稀土铅基合金已在肇庆理士试用,效果良好,100%深放电循环寿命与铅镉合金相当,明显优于高锡铅钙合金.用这种新型的稀土铅基合金制造电动自行车电池可使正极板栅含锡量下降 0.5%,达到了很好的节能减排效果.

### 2.3 铅膏配方添加红丹

在铅粉铅膏中添加红丹,具有以下节能减排的作用:①固化易控、效率提高,可以缩短正极板固化时间.在红丹中,金属铅的质量分数低于 2%,因此,活性物质中红丹的百分含量越高,则活性物质中金属铅(游离铅)的含量就越低.此外,游离铅质量分数低于 2%使固化过程容易进行,游离铅氧化反应产生的热相应减少.②化成效率高,可以缩短化成时间.红丹( $Pb_3O_4$ )中的  $PbO_2$  含量一般都在 25%~30%之间, $PbO_2$  在化成过程中成为灰铅粉转变成  $PbO_2$  的晶种.在适当条件下,红丹在和膏与涂片过程中会转变为  $\beta$ - $PbO_2$ :它会促进整个活物质更有效地转化.因而可以缩短化成时间,减少能耗.③提高蓄电池的初期容量.由于  $\beta$ - $PbO_2$  比  $\alpha$ - $PbO_2$  放电容量高, $\beta$ - $PbO_2$  粒子细,电化学活性大,因此带给电池初期容量高.红丹有  $\beta$ - $PbO_2$  晶粒,应用它来改善电池的初期容量,对于固定型电池、工业电池则显得尤为重要.④一致性好.红丹中游离铅含量低,在固化、涂片、和膏等工艺过程,金属铅的氧化容易控制.⑤电池寿命长.红丹中的  $\beta$ - $PbO_2$  含量高,对固定型电池、工业电池有利,因为加有红丹的铅膏,在固化后生成四碱硫酸铅(4BS)晶体多,这样电池循环寿命长.⑥红丹稳定且成本低.红丹中游离铅在 2%以下,不再或者很少进一步氧化,因此红丹可以长期储存.

### 2.4 先进的电池化成工艺代替传统的极板化成工艺

①极板化成不适合节能减排的发展趋势.极板

化成的优点是:化成时间短,生产效率高,极板的质量便于观察和控制;最大的缺点是酸雾很大.极板水洗耗水严重,排放大量含酸含铅废水;极板干燥要彻底,能耗高;极板干燥后产生的铅尘很严重;极板化成的环保配置与运行费用非常高.

②电池化成符合节能减排的要求.电池化成的优点是省去了极板化成的多余工序,如极板化成引起的水洗与干燥.电池化成程序简单,便于实施机械化生产,节省能源,减少排放,生产环境得到改善,劳动强度相对下降.电池化成的最大缺点是:极板的质量不便于监控,易带酸出厂;因自放电而影响电池的存放.

③采用电池化成可以省两道工序:污水排放很大的极板水洗工序和能耗高的极板干燥工序.

### 2.5 应用循环水洗系统及工艺

肇庆理士主要采用极板化成,极板的水洗或淋洗所消耗的水资源和给环境造成的污水排放压力很大.华南师范大学与韶关科力尔环保设备有限公司成功开发了酸性废水回用循环水洗涤极板清洁生产工艺,2005年11月通过了广东省环境保护局组织的环保专家鉴定,并获得2006年度广东省环保科技二等奖.目前已经在全国30多家铅酸蓄电池企业获得推广应用,达到较好的节能减排效果.

该循环水洗涤极板清洁生产工艺可以解决我国铅酸蓄电池长期困扰的耗水高、污水排放量大及蓄电池干荷电性能失效等质量不稳定等难题.可实现铅酸蓄电池企业清洁生产、达到节能减排的目的.自来水消耗量仅为原来的10%~20%,大大节约了淡水资源;污水排放量仅为原来的10%~20%,解决了生产中排放大量酸性废水、严重污染环境的问题,减轻了对环境的压力;生产污水无需处理已达到排放标准,可直接排放或在生产中作其他用途,大大减少了工厂废水处理设施的投入,减轻了废水池处理的压力.同时,实现了蓄电池极板水洗的自动化控制,提高了生产效率,降低了生产成本.

### 2.6 改造旧充电机为节能型充放电机电,增添绿色智能型充放电机电

目前,肇庆理士工厂的充电设备,有些依然采用传统的模拟电路进行控制,电源只具备单一的稳压、稳流工作方式.传统的“一充到底”的充电模式已经不能满足新工艺的要求.阀控密封蓄电池对与之相关的化成设备提出了更高的要求,如恒电阻/恒功率充放电,脉冲方式充放电以及温控、单只电池监控等

更高性能。这就需要对旧的充电设备进行改造。

肇庆理士充电设备改造的方案比较经济。例如,可以利用智能控制系统,对旧充电设备进行嫁接改造,在只需少量资金投入的情况下,使原有设备控制性能达到或接近智能型设备的指标,而且老设备也可以同智能型设备一样联网运行。

传统的蓄电池充放电装置一般采用晶闸管相控整流方案,不可避免的会导致网测功率因数低、谐波含量高、对电网的污染严重,同时增加用户的电能损耗和电气设备的投资费用。而我们的设计方案采用新型 IGBT 功率器件为核心的 PWM 整流方案,应用先进的矢量控制技术和工业自动化技术,研制开发了新一代的节能型 GCD 系列全智能蓄电池绿色重放电机。该设计合理、运行可靠,能减小谐波污染、节能降耗。

### 3 再生铅工艺展望

铅酸蓄电池节能减排中的再生铅技术在我国还面临很大的困难。再生铅行业的生产工艺主要有三种冶炼方法:①在原生铅冶炼厂处理。蓄电池碎料在原生铅冶炼厂与铅精矿混合处理,生产技术和设备与原生铅冶炼没有多大区别。②废旧蓄电池火法冶炼。蓄电池的废料大部分采用的处理方式,主要设备有鼓风机、竖炉、回转炉和反射炉,多数情况是这些设备的两种或三种联合应用。③全湿法工艺生产再生铅。一种是固相电解:该工艺先将废铅酸蓄电池用分离机分成塑料、隔板、板栅和铅泥四部分。塑料可直接出售;隔板无害化焚烧处理;板栅进行低温熔化并调配其成分,制成六元铅合金锭,用于生产新的铅酸蓄电池;铅泥经处理后涂在阴极板上进行电解,从  $PbSO_4$ 、 $PbO_2$ 、 $PbO$  等还原出铅,再经熔化、锭铸,供

给蓄电池生产厂用。这是回收铅的一种清洁生产工艺。另一种是预脱硫-电解沉积工艺:该工艺的特点是先对铅泥预脱硫,脱硫液再生;然后对脱硫料酸性浸出,用富铅电解液进行电解沉积,得到析出铅,最终熔化获得电铅锭;贫电解液返回浸出工序。其主要优点是在冶炼过程中没有废气、废渣的产生,铅回收率可达 95%~97%。

目前,我国一些再生铅企业大多还停留在原始的火法工艺方面,再生铅技术落后,回收率低。又由于投资规模小、成本高、效益低等因素,我国采用的再生铅技术还远远不能达到节能减排的要求。只有加大力度推行先进的再生铅技术,进行集中规模化、产业化处理,采用无害化先进的再生铅工艺技术和污染防治技术,才是解决我国铅产业面临的资源、环保、节能减排等根本问题。

#### 参考文献:

- [1] CHEN H Y, LI A J, FINLOW D E. The lead and lead-acid battery industries in China[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191: 22-27.
- [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] 陈红雨. 中国铅酸蓄电池行业节能减排技术分析(一)[J]. 蓄电池, 2008, 45(3): 137-142.
- [4] 陈红雨. 中国铅酸蓄电池行业节能减排技术分析(二)[J]. 蓄电池, 2008, 45(4): 179-183.
- [5] 常玉, 陈红雨. 我国电池工业的节能减排技术状况[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(4): 494-497.
- [6] 吴敏, 董朝辉, 王淑君. 节能减排与铅蓄电池板栅设计[J]. 电源技术, 2008, 32(10): 718-720.
- [7] 张希忠. 中国再生铅工业发展现状及展望[J]. 资源再生, 2008, 11: 19-21.

## The energy saving and emission reducing techniques for lead-acid battery manufacturing industry

MA Guo-zheng<sup>1</sup>, DONG Li<sup>2</sup>, XIONG Zheng-lin<sup>2</sup>, LU Jun-dou<sup>2</sup>, CHEN Hong-yu<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Zhaoqing Factory of Leoch Battery Co. Ltd., Zhaoqing 5262386, China)

**Abstract:** According to the nowadays status of Chinese lead-acid battery industry, including the implement of new manufacturing processes at Zhaoqing factory of LEOCH battery co., LTD, A series of new feasible energy saving and emission reducing techniques for lead-acid battery manufacturing industry is proposed.

**Key words:** lead-acid battery; energy saving and emission reducing; secondary lead