

## 以废铅酸电池铅膏制备超细氧化铅粉末

朱新锋, 刘万超, 杨海玉, 李 磊, 杨家宽

(华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074)

**摘 要:** 以柠檬酸为主要浸出剂, 在室温下合成柠檬酸铅前躯体, 将其低温焙烧生成超细 PbO/Pb 粉末。结果表明: 废旧铅蓄电池铅膏的主要成分 PbO<sub>2</sub>、PbO 和 PbSO<sub>4</sub> 都能生成柠檬酸铅, 铅回收率均在 98%以上; 由 PbO 与 PbO<sub>2</sub> 生成的前躯体与标准柠檬酸铅晶型基本相同, 结构呈堆积条状, 粒径为 20~30 μm, 而由 PbSO<sub>4</sub> 得到的前躯体可能含较多结晶水, 与标准柠檬酸铅晶型有较大区别, 呈鳞片状结构, 粒径为 1~10 μm; 3 种前躯体都能在低温焙烧下得到超细 PbO/Pb 粉末, 粒径为 200~500 nm; 采用柠檬酸湿法浸取铅膏直接制备电池生产用超细 PbO 粉末的新工艺, 为废旧铅酸电池的回收技术提供了一种新的思路。

**关键词:** 废铅酸电池; 湿法冶金; 柠檬酸; 超细 PbO/Pb 粉末

中图分类号: TF812

文献标识码: A

## Preparation of ultrafine PbO powders from lead paste in spent lead acid battery

ZHU Xin-feng, LIU Wan-chao, YANG Hai-yu, LI Lei, YANG Jia-kuan

(College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The lead citrate precursors were prepared at room temperature with citric acid as the main leaching agent combined with other additives such as sodium citrate and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The ultrafine lead oxide powder was prepared from the precursors at low temperatures. The results show that the lead pastes can be leached, and crystallized lead citrate precursors are obtained. The rate of conversion of lead is above 98%. The crystalline structures of the lead citrate precursors from lead oxide and lead dioxide match well with the standard citric lead, and the size of the precursors are 20–30 μm. However, there is difference between the structures of the lead citrate precursors from PbSO<sub>4</sub> and the standard citric acid-lead crystal, which can be caused by the more crystal water in the structure of the lead citrate precursors from PbSO<sub>4</sub>. The precursors are columnar structures with size of 1–10 μm. The ultra-fine PbO/Pb powders, with the size of 200–500 nm, are prepared from three lead citrate precursors at low temperatures. The study indicates a feasible method to prepare ultrafine lead oxide powder from spent lead battery.

**Key words:** spent lead acid battery; hydrometallurgical process; citric acid; ultra-fine PbO/Pb powder

铅酸蓄电池是世界上各类电池中产量最大、用途最广的一种电池, 它所消耗的铅占全球总耗铅量的 82%。铅酸蓄电池产量越大, 报废更新的铅酸蓄电池就越多。从环保的角度来看, 铅酸蓄电池也是对环境、人类健康危害最大的一种电池。整个废铅酸蓄电池通

常由 4 部分组成(质量分数)<sup>[1]</sup>: 废电解液 11%~30%、铅或铅合金板栅 24%~30%、铅膏 30%~40%、有机物 22%~30%。铅膏主要是极板上活性物质经过充放电使用后形成的浆状物质, 如 PbSO<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub>、PbO、Pb 等<sup>[2]</sup>。由于铅膏中含有大量的硫酸盐, 而且存在不同价态的

铅的氧化物,因此,铅膏的回收利用,通常是废旧铅酸蓄电池回用需要着重研究的难点<sup>[3]</sup>。目前通常采用火法冶炼回收金属铅,但会产生SO<sub>2</sub>和高温Pb尘等二次污染物,且能耗高、利用率低,必须采取严格的环境保护措施进行污染控制。为了解决火法高温熔炼带来的环境问题,近年来,引入湿法冶金回收工艺,解决了铅膏火法冶炼工艺中的SO<sub>2</sub>排放以及高温下铅的挥发问题<sup>[4-11]</sup>。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(粒度难以细化、晶格易破坏等缺点)。因此,探索新的低能耗、低污染、高效能的PbO粉绿色化学制造工艺具有重要意义。国际铅锌研究组织(ILZRO)设立重了大专项开展铅酸蓄电池活性物质的研究,研究表明<sup>[12-13]</sup>,超细PbO颗粒制备的铅酸蓄电池具有高容量及长充放电寿命等优点,缺点是制备超细氧化铅成本太高。

KOURGIANTAKIS等<sup>[14]</sup>和石晶等<sup>[15]</sup>的研究证明,柠檬酸作为一个与生物体有关的配体,与生物体内铅的吸收具有很大关系,研究柠檬酸铅的螯合结构对了解铅的毒性能够提供帮助。

剑桥大学KUMAR等<sup>[16]</sup>学者开发了柠檬酸湿法回收铅酸电池的专利技术,并对湿法浸出的工艺条件进行了探讨<sup>[17-18]</sup>。本文作者在此基础上,分别用单组分PbO、PbO<sub>2</sub>和PbSO<sub>4</sub>3种起始物以及混合组分的模拟铅膏与柠檬酸溶液反应,均可以获得类似于柠檬酸铅的白色晶体,初步探讨了柠檬酸铅前驱体低温焙烧制备超细PbO粉体的可行性。超细PbO粉体可能进一步作为制备高性能铅酸电池的原料。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与仪器设备

试剂: PbSO<sub>4</sub>, 分析纯(纯度>99%), 国药集团化学试剂有限公司; PbO, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; PbO<sub>2</sub>, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 柠檬酸 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, 99.5%, 天津科密欧化学有限公司; 柠檬酸钠, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, 分析纯(纯度>99%), 国药集团化学试剂有限公司; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 分析纯, (纯度40%), 天津科密欧化学有限公司。

仪器设备: SX-2-5-12型马弗炉; CLJB-09型智能磁力搅拌器; AU120型电子天平; YLD-2000型电热恒温鼓风干燥箱; WFX-100原子吸收光谱仪。

### 1.2 实验过程

铅膏主要成分为PbO、PbO<sub>2</sub>和PbSO<sub>4</sub>,因此分别用分析纯的单组分PbO、PbO<sub>2</sub>和PbSO<sub>4</sub>3种起始物模拟铅膏与柠檬酸溶液反应。实验采用智能磁力搅拌器,按比例配置一定的柠檬酸/柠檬酸钠溶液在50 mL的玻璃烧杯中,开动搅拌器。待柠檬酸/柠檬酸钠完全溶解后,将准确称量的5.000 g单组分铅膏加入溶液中,固液比为1:5,记录温度变化。氧化铅粉末与柠檬酸反应中,反应摩尔比 $n(\text{PbO}):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O})=1:1.5$ 。二氧化铅粉末与柠檬酸溶液反应,在反应过程中加入还原剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,反应的摩尔比为 $n(\text{PbO}_2):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:4:4$ 。硫酸铅粉末加入到柠檬酸与柠檬酸钠的混合溶液中,反应的摩尔比为 $n(\text{PbSO}_4):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O})=1:1:2$ 。3个反应均在室温下进行,反应时间为1 h,搅拌速度为600 r/min。反应生成的柠檬酸铅前驱体离心过滤,滤饼用水冲洗。滤液用来分析溶解铅的含量;滤饼在烘箱中60℃烘干,烘干的样品采用XRD与SEM分析。前驱体在马福炉中焙烧,得到的样品采用XRD与SEM分析。

### 1.3 材料的性能表征

XRD分析采用荷兰帕纳科公司PANalytical B.V.产X'Pert PRO型X射线衍射仪,铜靶,40 kV, $\lambda=1.54089 \text{ \AA}$ ,扫描速度为0.28(°)/s,扫描范围5°~80°。

形貌分析采用荷兰FEI产Sirion 200场发射扫描电镜,将样品喷金后进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸出过程的变化

氧化铅粉末与柠檬酸溶液反应速度较快,黄色氧化铅粉末很快变浅,30 min后变成纯白色。二氧化铅开始反应时为黑色,在加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的过程中,不断有气泡溢出,之后反应溶液逐渐变为棕红色,1 h后溶液变为白色,略带土黄色。这两种铅的氧化物与柠檬酸反应均为放热反应,反应温度先升高然后降低。硫酸铅为白色,因此反应过程看不到颜色的变化,反应温度也没有明显的变化。

### 2.2 柠檬酸铅前驱体与铅的回收率

3种铅的氧化物均能反应生成白色的柠檬酸铅沉淀,反应残渣进行XRD检测,没有发现残留的PbO、PbO<sub>2</sub>及PbSO<sub>4</sub>起始物衍射峰,假设起始物已经转化完全。滤液与滤饼洗涤液收集在250 mL的容量瓶中,利用原子吸收分光光度法分析铅的含量,结果如表1

所列。从表 1 中可以发现, 3 种铅的化合物的回收率都很高, 达到 98%以上。

### 2.3 柠檬酸铅的晶型与形貌分析

由 3 种不同的铅化合物生成的柠檬酸铅的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 氧化铅与二氧化铅生成的柠檬酸铅与剑桥大学的结构数据库中推荐的柠檬酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  的谱比较匹配, 但是从硫酸铅得到的柠檬酸铅却和氧化铅与二氧化铅得到的柠檬酸铅不太匹配。这说明从硫酸铅得到的柠檬酸铅具有比较复杂的结构。对由 3 种不同的铅化合物得到的柠檬酸铅进行微观观察, 结果如图 2 所示。从图 2 可知,

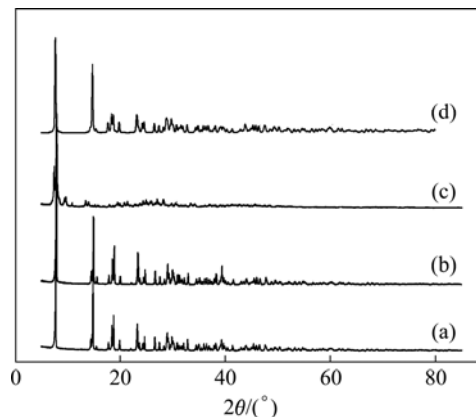


图 1 由不同铅化合物生成的前驱体的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of precursors prepared from PbO (a), PbO<sub>2</sub> (b), PbSO<sub>4</sub> (c) and standard lead citrate from CSD (d)

表 1 滤液中铅浓度及其回收率

Table 1 Concentration of lead in separated solution and its recovery ratio

Original lead compound	Purity/%	Mass of original lead compound/g	Real mass of original lead compound/g	Concentration of lead in solution/(mg·L <sup>-1</sup> )	Recovery ratio of lead/%
PbO	99	5.000	4.595 2	165.4	99.1
PbO <sub>2</sub>	97	5.000	4.202 2	86.2	99.2
PbSO <sub>4</sub>	99	5.000	3.379 4	264.5	98.1

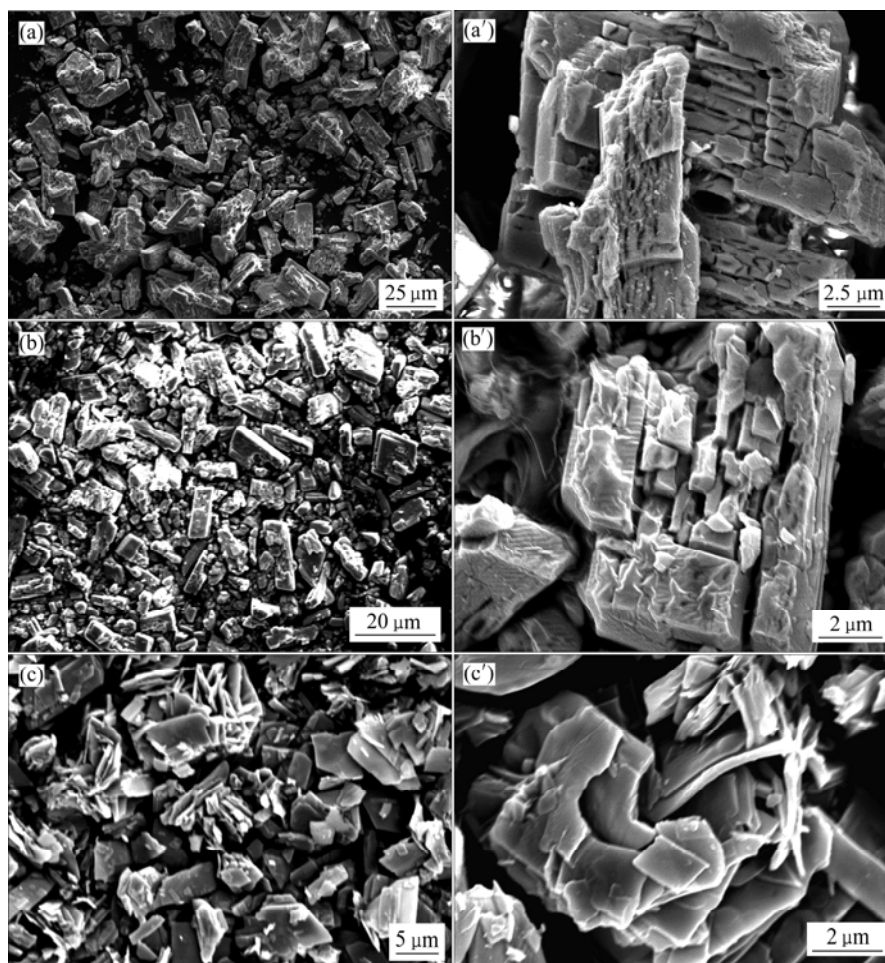


图 2 由不同铅化合物生成的前驱体的 SEM 像

Fig.2 SEM images of precursors prepared from PbO (a, a'), PbO<sub>2</sub> (b, b') and PbSO<sub>4</sub> (c, c')

从PbO与PbO<sub>2</sub>得到的柠檬酸铅呈条状堆积的层结构, 粒径为20~30 μm, 而由PbSO<sub>4</sub>得到的柠檬酸铅呈鳞片状结构, 粒径为1~10 μm。

### 2.4 柠檬酸铅焙烧产物的分析

柠檬酸铅在洗涤过滤后, 将3种前驱体在350 °C下焙烧1 h, 得到3种土黄色粉末。对产物进行晶型和形貌分析。图3所示为3种前驱体焙烧产物的XRD谱。从图3可以看出, 3种焙烧产物的主要成分均为PbO, 由PbO<sub>2</sub>浸出得到的前驱体焙烧产物中含有少量的Pb。这是由于Pb的化合物转化是一个复杂的过程, 焙烧实验是在静态空气中进行, 氧化气氛不是很强烈; 另外, 柠檬酸铅前驱物中含有大量含碳有机物或消耗部分氧气。多次重复的焙烧实验都验证了产物中存在少量金属铅。

图4所示为不同前驱体焙烧后产品的SEM像。从

图4可以看出, 350 °C焙烧下, 由PbO与PbO<sub>2</sub>得到的前

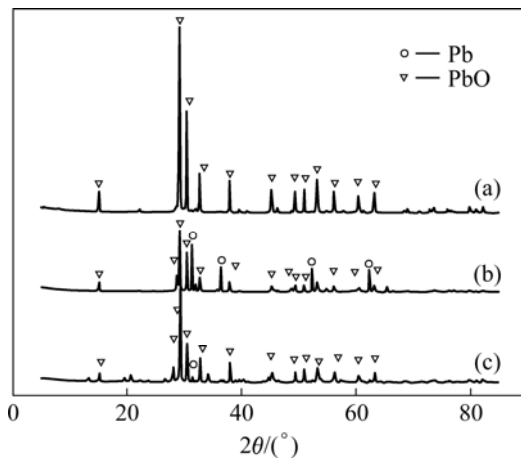


图3 不同前驱体焙烧后产物的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of products prepared by different precursors from PbO (a), PbO<sub>2</sub> (b) and PbSO<sub>4</sub> (c)

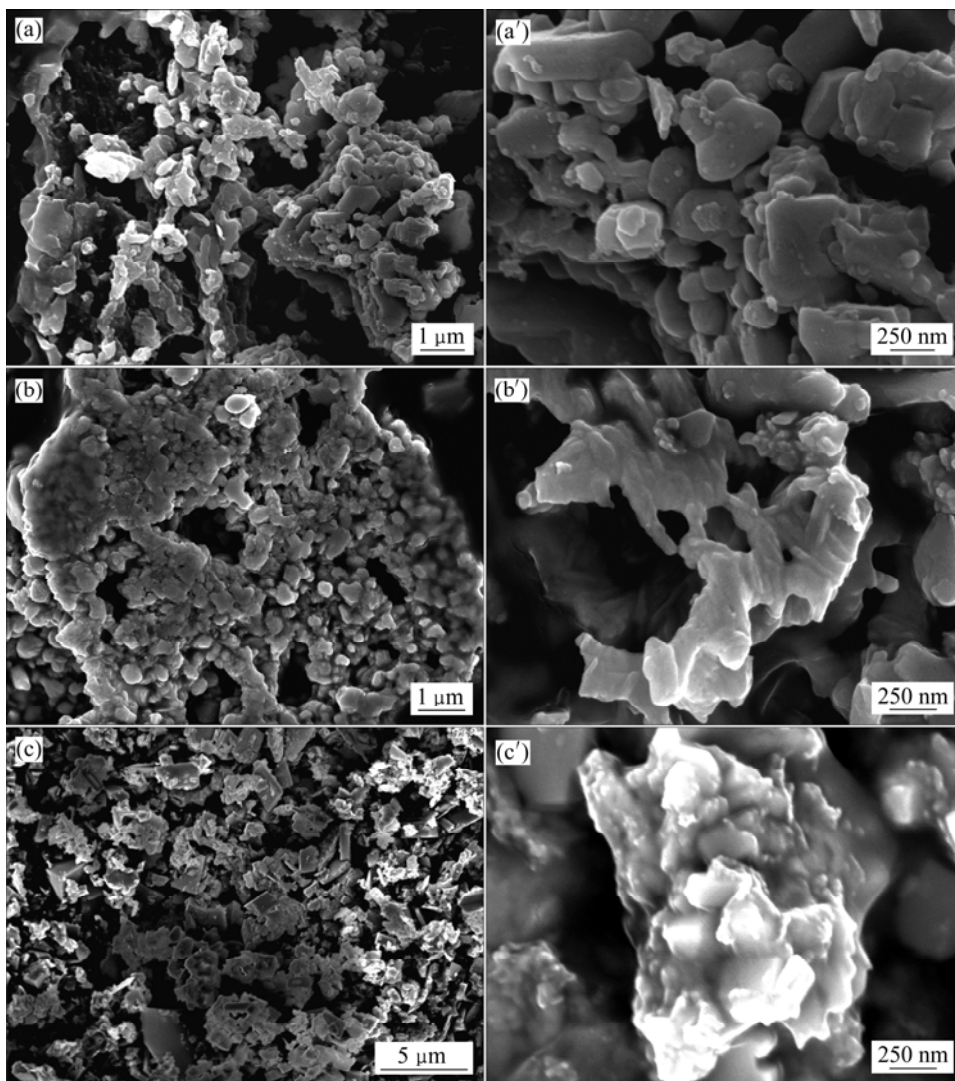


图4 不同前驱体焙烧后产物的SEM像

Fig.4 SEM images of products prepared by different precursors from PbO (a, a'), PbO<sub>2</sub> (b, b') and PbSO<sub>4</sub> (c, c')

躯体焙烧后,基本上呈球状,粒径为200~300 nm,而PbSO<sub>4</sub>得到的前躯体焙烧后,粒径较大,在500 nm左右。

### 3 结论

1) 废旧电池铅膏中3种主要成分都可以在柠檬酸湿法过程中得到类似柠檬酸铅的前躯体,铅的回收率在98%以上。

2) 类似柠檬酸铅的前躯体可以在低温300~450℃下直接制备得到以PbO和Pb为主要成分的粉体,可以直接作为生产蓄电池的PbO粉末。利用超细PbO粉体作为极板的活性物质,可能获得高性能的铅酸蓄电池新产品。

3) 该湿法工艺可以在低温下进行,消除了高温熔炼排放SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及挥发性铅尘的大气污染物。

### REFERENCES

- [1] 杨家宽,朱新锋,刘万超,杨海玉,肖波. 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.  
YANG Jia-kuan, ZHU Xin-feng, LIU Wan-chao, YANG Hai-yu, XIAO Bo. Review of recovery technology for lead paste from spent lead acid battery[J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(3): 32-37.
- [2] FERRACIN L C, CHÁCON-SANHUEZA A E, DAVOGLIO R A. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65: 137-144.
- [3] LYAKOV N K, ATANASOVA D A, VASSILEV V S. Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 960-965.
- [4] 方海峰,黄永和,黎宇科,王可. 铅酸蓄电池利用体系研究[J]. 蓄电池, 2007(4): 174-179.  
FANG Hai-feng, HUANG Yong-he, LI Yu-ke, WANG Ke. Study on the recycling system of lead-acid batteries[J]. Chinese Labat Man, 2007(4): 174-179.
- [5] YANAKIEVA V P, HARALAMPIEV G A, LYAKOV N K. Desulphurization of the damped lead battery paste with potassium carbonate[J]. Journal of Power Sources, 2000, 85: 178-180.
- [6] McDONALD H D. Method of recovering lead values from battery sludge. US 4229271[P], 1980-10-21.
- [7] PRENGAMAN R D. Recovering lead from batteries[J]. Journal of Metals, 1995, 47(1): 31-33.
- [8] PRENGAMAN R D. Process for reducing lead peroxide formation during lead electrowinning. US 4230545[P]. 1980-10-28.
- [9] COLE E R, ERNEST R, LEE A Y, PAULSON D L. Update on recovering lead from scrap batteries[J]. Journal of Metals, 1985, 37(2): 79-83.
- [10] 陈维平. 一种湿法回收废铅蓄电池填料的新技术[J]. 湖南大学学报, 1996, 23(6): 111-115.  
CHEN Wei-ping. New Technology of hydrometallurgical recovering lead from waste battery slurry[J]. Journal of Hunan University, 1996, 23(6): 111-115.
- [11] OLPER M, FRACCHIA P. Hydrometallurgical process for an overall recovery of the components of exhausted lead-acid batteries. US 4769116 [P]. 1988-9-6.
- [12] KARAMI H, KARIMI M A, HAGHDAR S, SADEGHI A, MIR-GHASER M, MAHDI-KHANI S. Synthesis of lead oxide nanoparticles by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 108: 337-344.
- [13] KARAMI H, KARIMI M A, HAGHDAR S. Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 3054-3065.
- [14] KOURGIANTAKIS M, RAPTOPOULOU C P, MATZAPETAKIS M. Lead-citrate chemistry, synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II) — Citrate aqueous complex[J]. Inorganica Chimica Acta, 2000, 297, 134-138.
- [15] 石晶,徐家宁,张萍. [Pb<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(cit)<sub>4</sub>]-3H<sub>2</sub>O和Pb(tar)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>两种柔性酸和铅的配位聚合物的水热合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2007, 18: 1617-1621.  
SHI Jing, XU Jia-ning, ZHANG Ping. Hydrothermal synthesis and characterization of two coordination polymers of flexible acid and lead: [Pb<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(cit)<sub>4</sub>]-3H<sub>2</sub>O and Pb(tar)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[J]. Chem J Chinese Universities, 2007, 18: 1617-1621.
- [16] KUMAR R V, SONMEZ S, KOTZEVA V P. Lead recycling. UK 0622249.1[P]. 2006.
- [17] SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components(Part1): Lead citrate synthesis from PbO and PbO<sub>2</sub>[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 53-60.
- [18] SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components(Part 2): Leaching and desulphurisation of PbSO<sub>4</sub> by citric acid and sodium citrate solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 82-86.

(编辑 李向群)