

废铅膏湿法回收过程中铜的电化学行为及净化

谭力玮¹, 熊颖¹, 李纪鹏¹, 孙艳芝^{1*}, 潘军青^{1,2}, 陈咏梅¹

(1. 北京化工大学 新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 对甲磺酸湿法回收废铅酸蓄电池过程中典型杂质 Cu^{2+} 的电化学行为及其净化方法进行了研究。结果表明, Cu^{2+} 在电解过程中优先于 Pb^{2+} 析出, 造成电解铅纯度的下降, 同时使还原铅的电流效率下降、能耗增大。 Cu^{2+} 的存在改变了 Pb^{2+} 的成核机理, 从而使 Pb^{2+} 的还原电位正移。针对甲磺酸铅体系的特点, 基于铅粉置换铜原理, 提出采用流态法净化工艺代替传统的搅拌置换法, 解决了搅拌法单次除铜净化铅粉消耗量大、净化成本高、效率低的缺点。在最佳除铜工艺条件(铅粉粒径为 100~150 目、温度为 20 °C、流速 8~10 m/h、填充的铅粉柱高 0.6~0.7 cm)下, 采用流态化除铜工艺对实际废铅膏进行了净化处理, 杂质 Cu^{2+} 去除率能够达到 90% 以上。

关键词: 废铅酸蓄电池; 回收; 甲磺酸; 铜杂质; 净化; 有机电化学

中图分类号: TF812 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0356-09

Electrochemical behavior and purification of copper in the hydrometallurgical recycling process of waste lead-acid battery

TAN Liwei¹, XIONG Ying¹, LI Jipeng¹, SUN Yanzhi^{1*}, PAN Junqing^{1,2}, CHEN Yongmei¹

(1. National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals Assessment and Accident Analysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The electrochemical behavior and purification method of typical impurity Cu^{2+} in the wet recovery process of waste lead-acid battery using methanesulfonic acid were studied. The results showed that Cu^{2+} was preferentially precipitated over Pb^{2+} in the electrolysis process, resulting in purity reduction of electrolytic lead, current efficiency decrease of lead reduction and energy consumption increase. The existence of Cu^{2+} changed the nucleation mechanism of Pb^{2+} , leading to a positive shift of Pb^{2+} reduction potential. Based on the principle of substitution of copper with lead powder, the fluidized purification process was proposed herein according to the characteristics of lead methanesulfonate system to solve the problems of large lead powder consumption, high purification cost and low efficiency in the traditional agitation method. Under the optimized process conditions: lead powder particle size of 100~150 mesh, temperature of 20 °C, flow rate of 8~10 m/h, and lead powder filled column height of 0.6~0.7 cm, the removal rate of Cu^{2+} from the actual waste lead paste via the fluidized purification process could reach more than 90%.

Key words: waste lead-acid battery; recycle; methanesulfonic acid; copper impurity; purification; organic electrochemistry

废铅酸蓄电池的回收一直是研究的热点^[1]。目前, 铅回收主要通过火法工艺进行回收^[2], 但火法回收易产生粉尘, 对环境污染大。湿法工艺可以有效避免这些缺陷, 其中, 电解回收金属铅是湿法回

收废铅酸蓄电池的主要方法之一^[3-4]。目前, 传统的基于强酸性体系的电沉积回收铅工艺具有较多缺点。以柏兹(BEETS)法为代表的铅回收工艺需要使用氟硼酸/氟硅酸作为电解液, 含氟酸的使用会导

收稿日期: 2022-05-25; 定用日期: 2022-08-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220496

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1908303)

作者简介: 谭力玮(1995—), 男, 硕士生, E-mail: tliwei01@163.com。联系人: 孙艳芝(1977—), 女, 教授, E-mail: sunyz@buct.edu.cn。

致氟化氢有害气体的挥发排放^[5]。以普莱西德(PLACID)为代表的氯盐体系虽然避免了含氟电解液的使用,但是高能耗和氯盐腐蚀带来的设备损耗增加了生产成本^[6]。

近年来,甲磺酸因沸点高、稳定性好、酸性强、毒性低、导电率高等优点^[7-9],作为“绿色电解质”受到研究者的青睐^[10-12]。甲磺酸在浸出废铅膏的过程中会引入许多易溶于酸的金属杂质^[13-14],其中,金属 Cu^{2+} 为较典型的杂质,因为其为正电性金属,在电解过程中极易析出,少量的 Cu^{2+} 就会对电解过程造成较大影响^[15-17]。因此,需要考虑对电解液中存在的铜杂质进行去除。铜杂质净化工艺包括置换法和硫化物转化法等^[18-20],硫化物转化法会和溶液中的铅离子生成沉淀,因此,不适合用于甲磺酸铅体系的铜杂质净化。置换法反应直接快速,是一种操作简便的方案,更适于工业生产^[21]。置换法通常使用活性性更高的单质金属来置换溶液中活性性较弱的其他杂质离子^[22-26]。铅的标准还原电位(-0.1263 V)比铜的标准还原电位(0.3402 V)更负,因此,采用铅粉置换 Cu^{2+} 的反应在理论上可以自发进行,且该反应可逆程度低,可有效去除溶液中痕量的铜杂质,并且避免了在电解液中引入其他杂质离子。

甲磺酸回收废铅膏过程中的铜杂质行为在文献里鲜有报道。因此,本文拟考察甲磺酸铅电解液中 Cu^{2+} 的电化学行为,针对甲磺酸铅溶液体系的特点,在此基础上提出采用流态化铅粉置换除铜代替传统的搅拌置换工艺,以解决搅拌法单次除铜净化铅粉消耗量大、净化成本高等缺点,实现电解液中铜杂质的高效、低成本净化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铜标准溶液(质量浓度 1000 mg/L),北京北纳创联生物技术研究院;甲磺酸溶液(质量分数 99%)、氧化铅(PbO ,质量分数 99%)、铅粉(质量分数 99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;废铅膏(主要成分为 PbO 、 PbO_2 和 PbSO_4),河南豫光金铅集团有限责任公司。

CHI 660E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;AA-6680 原子吸收分光光度计,日本岛津有限公司;S-4700 扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;BT-100-02 蠕动泵,保定齐力恒流泵有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 电化学测试

采用三电极体系在电化学工作站上测试杂质铜的电化学行为。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、工作电极和对电极为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 石墨电极、参比电极(SCE)为饱和甘汞电极、电极间距 3 cm 、扫速 10 mV/s 、电解质为 5 mmol/L

甲磺酸铅(是由甲磺酸和氧化铅反应制得)和 0.5 mol/L 甲磺酸混合溶液的条件下,再添加不同质量浓度梯度的杂质 Cu^{2+} 进行循环伏安测试。

在电解液中加入不同质量浓度的杂质 Cu^{2+} ,考察 Cu^{2+} 对 5 mmol/L 的 Pb^{2+} 成核机理的影响。电解液为 5 mmol/L 甲磺酸铅和 0.5 mol/L 甲磺酸混合溶液,以直径为 5 mm 的L型玻碳电极为工作电极进行计时电流曲线测试。

1.2.2 电沉积铅实验

阴极和阳极都使用 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 石墨片电极,电极间距为 3 cm ,在 $45\text{ }^\circ\text{C}$,电流密度为 250 A/m^2 ,电解液中 Pb^{2+} 浓度为 0.8 mol/L ,游离甲磺酸浓度为 0.6 mol/L 的条件下,加入不同浓度梯度的 Cu^{2+} ,进行恒电流电解,电解时间为 2 h 。对阴极上的电解铅进行铜杂质含量测试,本文的铜杂质含量用原子吸收分光光度计进行测试,图1为铜的标准曲线图。电解铅纯度的测试过程为电解前,称量阴极石墨片的质量 $m_1(\text{g})$,电解完成后,取出阴极在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 后称其质量 $m_2(\text{g})$,将阴极上沉积的铅用硝酸溶液(3 mol/L)溶解,使用硝酸的体积为 $V(\text{L})$,测试杂质离子质量浓度 $\rho(\text{g/L})$,根据式(1)计算电解铅的纯度:

$$\text{纯度}/\% = \frac{m_2 - m_1 - \rho V}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (1)$$

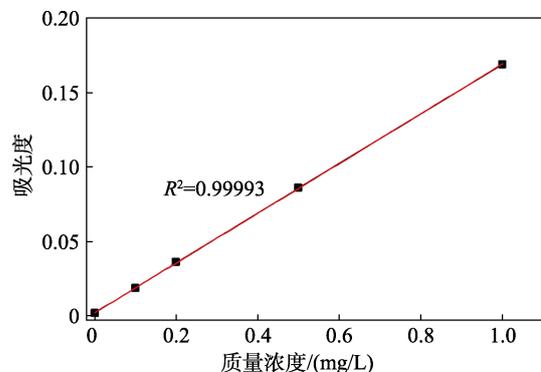


图1 铜的标准曲线

Fig. 1 Standard fitted curve of copper

1.2.3 净化除铜工艺

在搅拌法除铜的过程中,为探究不同质量铅粉添加量对 Cu^{2+} 质量浓度的影响, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别向7份 50 mL 含 Cu^{2+} 质量浓度为 5 mg/L 的模拟电解液中添加用量为 2 、 3 、 4 、 6 、 8 、 12 、 20 g/L 铅粉,在 300 r/min 的搅拌速度下反应 60 min 。待铅粉全部沉入杯底且上部溶液变清澈后,取上部溶液进行 Cu^{2+} 质量浓度检测。流态化除铜工艺的具体操作如下:将去除表面氧化层的铅粉加入带托层的流柱中,使用蠕动泵将电解液泵入到流柱中,电解液在重力作用下自动流经流柱中填充铅粉的间隙完成 Cu^{2+} 的净化,本文通过控制变量法分别探究了铅粉目数、流速、填充高度和电解原液中 Cu^{2+} 质量浓度对电解液

中铜杂质净化效果的影响。

1.2.4 废铅膏湿法回收流程

废铅膏湿法回收过程中，将甲磺酸和取自河南豫光金铅的废铅膏混合，加入理论物质的量 1.05 倍的 H_2O_2 用于 PbO_2 的转化，在 25 °C、转速 400 r/min 的条件下反应 90 min，过滤获得浸出液并进行电解。在废铅膏的回收过程中，溶液处于闭环循环状态。图 2 为单次循环流程示意图。

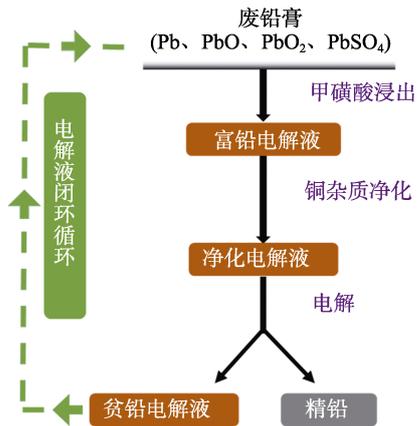


图 2 单次循环的甲磺酸体系废铅膏清洁回收流程图
Fig. 2 Flowchart of clean recovery technology for fine lead from waste lead paste with methanesulfonic acid in one cycle

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 在甲磺酸铅电解液中的电化学行为

为探究 Cu^{2+} 在甲磺酸铅电解液中的电化学历

为，向配制好的 5 mmol/L 甲磺酸铅电解液中分别加入一定量的铜标准溶液，得到含质量浓度为 0~20 mg/L 的 Cu^{2+} 系列电解液，图 3 为含不同质量浓度 Cu^{2+} 的甲磺酸铅电解液的循环伏安曲线。由图 3a 可知，在电位 0 V 左右可看到铜的氧化峰，说明有铜单质析出。由图 3b 可知，随着 Cu^{2+} 质量浓度的增加，铜的氧化峰逐渐变大，说明铜的析出随着 Cu^{2+} 质量浓度的增加而变得更加严重。由图 3c 可知，随着 Cu^{2+} 质量浓度的增大，铅的还原峰逐渐正移，表明铜的加入使铅的沉积变得更加容易。

同时， Cu^{2+} 的加入也会对电解过程中的电流效率、能耗以及纯度造成影响，在 0.8 mol/L 甲磺酸铅和 0.6 mol/L 甲磺酸的电解体系中加入不同质量浓度的 Cu^{2+} ，以 250 A/m² 进行恒电流电解。图 4 为 Cu^{2+} 质量浓度对电沉积过程中电流效率、能耗和电沉积铅纯度的影响。由图 4a 可知，随着 Cu^{2+} 质量浓度的增加，电解铅的电流效率略有降低，由 99.99% 下降到 96.81%，能耗随着 Cu^{2+} 质量浓度的增加而略有增加，但总体影响不大。由图 4b 可知，少量 Cu^{2+} 的加入就对沉积铅的纯度有较大的影响，电解铅的纯度随着铜质量浓度的增加而降低，当 Cu^{2+} 质量浓度为 2 mg/L 时，电沉积铅的纯度为 99.994%，当质量浓度增加到 4 mg/L 时，电沉积铅的纯度降低为 99.989%，低于 GB/T 469—2013 中的 1 号电解铅纯度。因此，为了得到高纯度电解铅，电解液中 Cu^{2+} 的质量浓度应控制在 2 mg/L 以下。

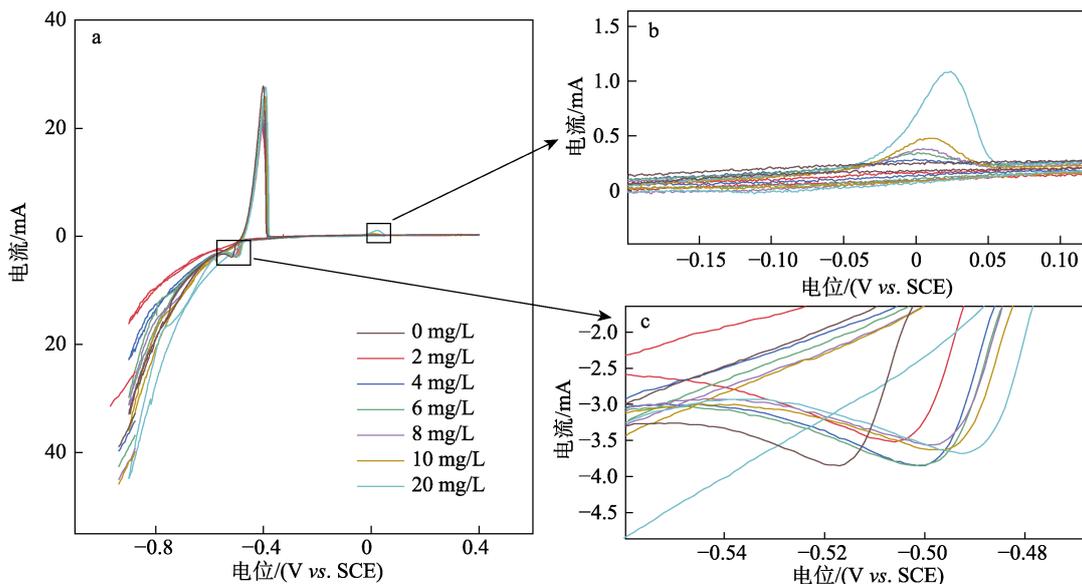


图 3 加入不同质量浓度 Cu^{2+} 的甲磺酸铅电解液的循环伏安曲线 (a); -0.15~0.10 V 处放大的循环伏安曲线 (b); -0.54~-0.48 V 处放大的循环伏安曲线 (c)
Fig. 3 Cyclic voltammograms of $Pb(MSA)_2$ electrolyte with different mass concentrations of Cu^{2+} (a); Enlarged cyclic voltammogram test diagram at -0.15~0.10 V (b); Enlarged cyclic voltammogram test diagram at -0.54~-0.48 V (c)

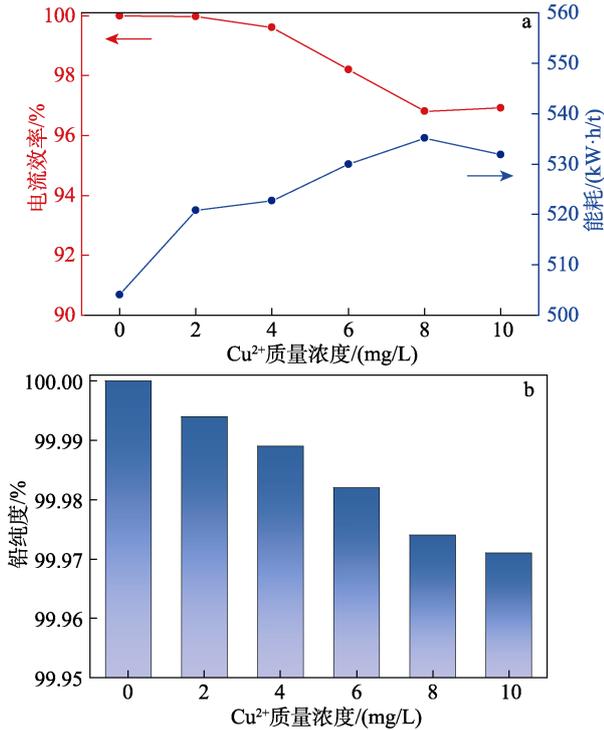


图 4 Cu²⁺质量浓度对电沉积过程中电流效率以及能耗的影响 (a); Cu²⁺质量浓度对电沉积铅纯度的影响 (b)

Fig. 4 Effects of Cu²⁺ mass concentration on current efficiency and energy consumption during electrodeposited process (a); Effect of Cu²⁺ mass concentration on purity of electrodeposited lead (b)

2.2 Cu²⁺对电沉积铅过程中铅成核机理的影响

在电解条件下, 晶体生长过程中, 晶体成核存在“连续成核”以及“瞬时成核”这两种极端的现象。“连续成核”指的是在沉积生长期间, 形成新的晶核, 其晶核的数量是随着时间变化的函数; “瞬时成核”指的是电极表面所有活性点在通电的初始阶段就全部转化为晶核, 并且在后续极化过程中, 电极表面晶核的总数量一直恒定不变, 即后续不会再有新的晶核在电极表面产生。

根据 SCHARIFKER 等^[27]推导出的瞬时成核和连续成核恒电位暂态曲线关系, 将不同过电位对应的暂态电流与时间关系按式 (2) 和 (3) 进行拟合处理:

瞬时成核:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} [1 - \exp(-1.2564t/t_m)]^2 \quad (2)$$

连续成核

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} [1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]]^2 \quad (3)$$

式中: t 为时间, s; t_m 为峰值电流出现的时间, s; I 为电流, A; I_m 为峰值电流, A。

为探究 Cu²⁺对电沉积铅过程中铅成核机理的影响, 向甲磺酸电解液中分别加入一定量的铜标准溶液, 得到含 Cu²⁺质量浓度为 0~20 mg/L 的系列电解液, 然后进行计时电流测试, 结果如图 5 所示。

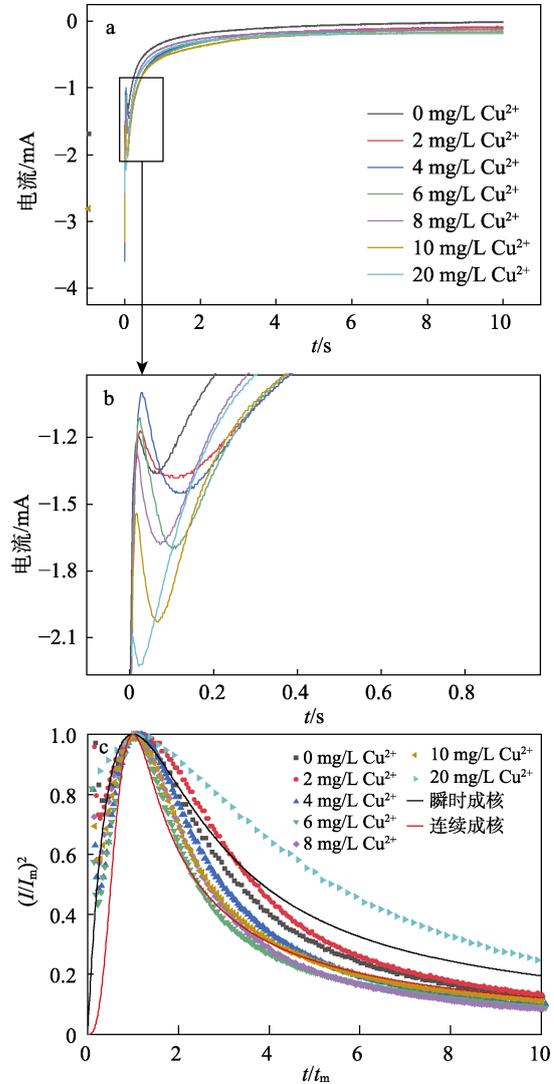


图 5 含不同质量浓度 Cu²⁺电解液的电流-时间暂态曲线 (a); 0 s 附近的电流-时间暂态曲线 (b); 对应图 5a 的无因次 (I/I_m)²-t/t_m 图 (c)

Fig. 5 Current-time transient curves of electrolytes with different mass concentrations of Cu²⁺ (a); Current-time transient curves near 0 s (b); Dimensionless (I/I_m)²-t/t_m diagram corresponding to Fig. 5a (c)

图 5a 为含不同质量浓度 Cu²⁺电解液的电流-时间暂态曲线。由图 5a 可知, 在电流-时间曲线的起始阶段, 即电位发生阶跃极短的时间内, 电流-时间曲线上的电流快速上升, 随着时间的延长, 电流又逐渐下降。由于铅晶核的形成以及新相的不断生长, 下降后的电流又逐渐上升并达到最大值 I_m 后再下降到几乎不发生变化, 此时为扩散控制铅阴极表面反应速率。图 5b 为 0 s 附近的电流-时间暂态曲线。由图 5b 可知, 在向电解液中加入质量浓度为 0~6 mg/L

的 Cu^{2+} 时, 随着 Cu^{2+} 质量浓度的升高, 电极表面的电流上升, 铅成核的时间延长, 表明在该质量浓度范围内, Cu^{2+} 的加入促进了铅在电极表面的析出。图 5c 为对应图 5a 的无因次 $(I/I_m)^2 - t/t_m$ 图。由图 5c 可知, 随着 Cu^{2+} 质量浓度从 0 mg/L 升高至 20 mg/L, 铅成核的方式由瞬时成核逐渐向连续成核转变, 当加入的 Cu^{2+} 质量浓度为 20 mg/L 时, 成核曲线偏离较大。由此可以推测, 可能是由于 Cu^{2+} 的加入改变了铅沉积的成核机理, 从而改变了铅的还原电位。

2.3 甲磺酸铅电解液的净化除铜

2.3.1 传统搅拌法除铜工艺的探究

传统的搅拌式铅粉置换除铜工艺由于具有装置简单、容易操作等优点最先被研究。图 6 为铅粉添加量 (反应时间为 60 min、搅拌速度为 300 r/min) 和反应时间 (铅粉添加量为 6 g/L, 搅拌速度为 300 r/min) 对搅拌法除铜效果的影响。

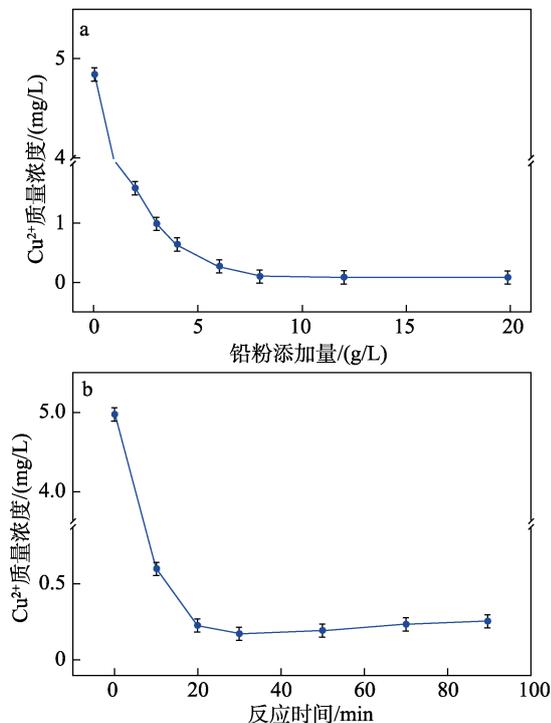
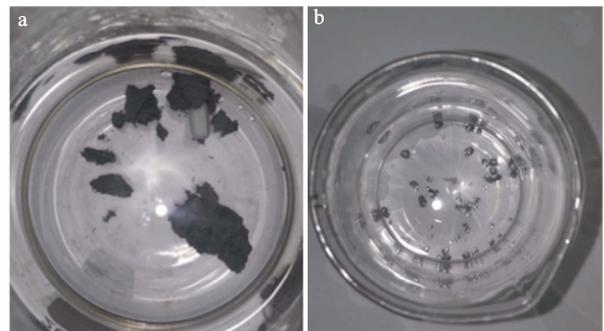


图 6 铅粉添加量 (a) 和反应时间 (b) 对除铜效果的影响
Fig. 6 Effects of addition amount of lead powder (a) and reaction time (b) on copper removal effect

由图 6a 可知, 随着铅粉添加量的增加, 电解液中 Cu^{2+} 质量浓度呈下降趋势, 当铅粉添加量增加为 6 g/L 时, 电解液中 Cu^{2+} 的质量浓度可降至 0.3 mg/L, 但此时处理铜杂质所需的铅粉添加量是理论添加量的 371 倍。可以看出, 由于甲磺酸铅电解液中 Cu^{2+} 质量浓度极低, 要达到理想的除杂效果需要消耗大量的铅粉, 而如果按照理论添加量进行加料, 液固比 (指溶液体积与铅粉质量比) 极低、铅粉与溶液中 Cu^{2+} 接触机会少等因素导致除杂时间过长, 增加工业生产成本。由图 6b 可知, 当反应时间为 20 min

时, Cu^{2+} 的质量浓度即可降至 0.2 mg/L, 但当反应时间 > 50 min 时, 溶液中 Cu^{2+} 质量浓度反而略微增加, 这可能是因为被置换出来的铜在搅拌过程中被氧化, 然后与酸反应重新进入到溶液中, 铜的这种氧化-反溶现象降低了铅粉的利用率。

除此之外, 搅拌法还存在搅拌过程中铅粉团聚板结的缺点^[28]。图 7 为搅拌除杂过程中不同目数铅粉的团聚照片。由图 7 可知, 铅粉的团聚程度随着铅粉目数增加 (粒径减小) 而增大, 当使用 150 目的铅粉进行铜杂质净化时, 铅粉在烧杯底部结成板状, 大大降低了铅粉的有效面积。当铅粉目数为 300 目时, 铅粉团聚现象加重, 溶液中的铅粉团聚为铅粒, 有效面积进一步降低。



a—150 目; b—300 目

图 7 搅拌过程中不同目数铅粉的团聚照片

Fig. 7 Pictures of lead powder during stirring process

总之, 从对搅拌法的探究中可以看到, 铅粉在溶液搅拌过程中容易出现团聚现象, 且铜的反溶现象较为明显, 导致铅粉利用率大大降低。因此, 尝试采用流柱式铅粉置换除铜的方法去除甲磺酸铅电解液中的铜杂质。由于流柱中的液体还具有液封的作用, 流态化净化装置可以减少铅粉和新置换出的铜与空气的接触机会, 缓解了铜的氧化-反溶问题, 提高了铅粉利用率^[29-30]。该方法除杂速率快、除杂装置简单, 在工业上较易实现。

2.3.2 铅粉粒径对净化除铜效果的影响

在填充高度 0.8 cm、 Cu^{2+} 质量浓度 5 mg/L、流速 9 m/h、温度 20 °C 条件下, 考察了铅粉粒径对铜杂质净化效果的影响, 结果见图 8。

由图 8 可知, 随着铅粉目数提高, 铅粉粒径下降, 单位质量铅粉的铜处理能力逐渐增大, 当铅粉目数为 100~150 目时, 每克铅粉可以处理铜的量为 21 mg, 按照该趋势, 当铅粉目数 180~200 目时, 铅粉处理铜的能力会更高。但从图 8 还可以看出, 随着铅粉目数的增加, 流柱中容许的最大体积流量逐渐降低, 180~200 目粒径区间的铅粉在填充进流柱后流量几乎为 0, 导致铅粉除铜装置的时空产率大大降低。这主要因为流柱中铅粉粒径为 180~200 目时,

铅粉会团聚结块阻碍电解液在流柱中的流动, 从而导致流柱失效。因此, 从铅粉利用率角度看, 使用 100~150 目铅粉用于流柱填充的净化效果最佳。

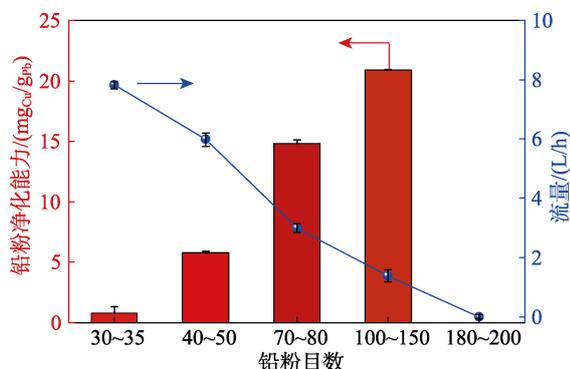


图 8 铅粉目数对铅粉净化铜能力和容许最大流量的影响
Fig. 8 Effects of mesh number of lead powder on allowable maximum flow rate and lead powder handling capacity

2.3.3 铅粉的填充高度和流速对净化效果的影响

铅粉填充高度和流速影响溶液中 Cu^{2+} 与铅粉表面的接触时间。铅粉填充高度越高、流柱中流速越慢, Cu^{2+} 与铅粉的接触时间越长, 净化效果越好。然而过高的填充高度又会使置换出的铜与溶液中的溶解氧充分接触, 被氧化的铜极易反溶, 降低除杂效果。图 9 为铅粉的填充高度和流速对净化除铜效果的影响。

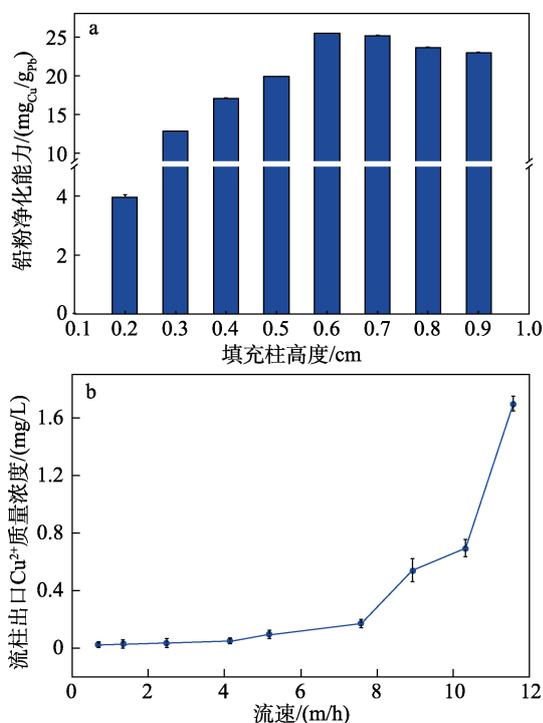


图 9 填充柱高度 (a) 和流速 (b) 对净化除铜效果的影响
Fig. 9 Effects of height of filling column (a) and flow rate (b) on purification effect of Cu^{2+}

由图 9a 可知, 在铅粉目数 100~150、 Cu^{2+} 质量浓度 5 mg/L、温度 20 °C、流速 9 m/h 的条件下,

当填充柱高度为 0.2 cm 时, 铅粉处理效果很差, 当铅粉柱高 0.6~0.7 cm 时, 单位铅粉的铜处理量达到最高, 每克铅粉可以处理 25 mg 铜, 通过该数值计算的铅粉利用率约为 10%。电解液在铅粉中的流速会影响铅粉与溶液的接触时间, 进而影响除铜效果。由图 9b 可知, 在铅粉目数 100~150, 填充高度 0.6 cm, Cu^{2+} 质量浓度 5 mg/L、温度 20 °C 的条件下, 当流速超过 8 m/h 时, 流柱出口 Cu^{2+} 质量浓度出现上升趋势, 除杂效果开始下降。当流速超过 10 m/h, 此时过高的流速导致 Cu^{2+} 与铅粉表面的接触时间过短, 出口 Cu^{2+} 质量浓度超过 0.6 mg/L, 除铜效果大大降低。但是流速低会导致单位时间内铜的处理量较低。因此, 流速控制在 8~10 m/h 为宜。

2.3.4 不同铜质量浓度电解液对净化效果的影响

由于铅酸蓄电池型号和使用情况的不同, 不同批次的废铅膏浸出液中 Cu^{2+} 质量浓度波动性可能较大。鉴于此情况, 对不同 Cu^{2+} 质量浓度的电解液进行模拟除杂, 以验证流态化除铜工艺对不同铜质量浓度电解液的净化效果。在铅粉目数 100~150、填充高度 0.6 cm、流速 9 m/h、温度 20 °C 的条件下, 考察了 Cu^{2+} 质量浓度对净化处理效果的影响, 结果见图 10。

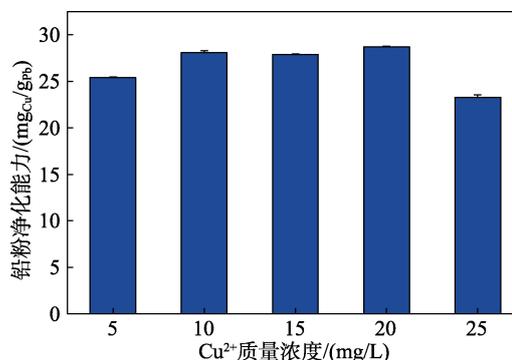


图 10 Cu^{2+} 质量浓度对净化处理效果的影响
Fig. 10 Effect of mass concentration of Cu^{2+} on purification effect

由图 10 可知, 流态化除铜法可以有效应对电解液中 Cu^{2+} 质量浓度的大幅波动, 当电解液中 Cu^{2+} 质量浓度 < 20 mg/L 时, 铅粉得到有效的利用; Cu^{2+} 质量浓度为 25 mg/L 时, 受限于铅粉的填充高度, 铜杂质的净化效率出现下降。对不同批次铅膏浸出液中 Cu^{2+} 质量浓度监控结果表明, 浸出液中的 Cu^{2+} 质量浓度一般在 4~8 mg/L 间波动。因此, 可以认为本工作提出的流态化除铜工艺可以有效应对不同型号批次废铅膏浸出液的净化需求。

2.3.5 温度对净化效果的影响

温度是影响铅粉与 Cu^{2+} 反应速率的重要因素, 温度优化对反应机理的探究和净化效率的控制具有重要的现实意义。图 11 为温度对铅粉置换除铜反应

速率的影响。

由图 11 可知,反应温度对铅粉置换 Cu^{2+} 的反应速率有显著影响。随着温度的升高,溶液中铜含量 (ρ/ρ_0 , 其中, ρ_0 和 ρ 分别为 Cu^{2+} 的初始质量浓度和反应后溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度) 的下降速率(即斜率)明显增加,说明升高温度可以提高铅粉置换除铜的效率。同时还可以看出,在反应前 50 s, ρ/ρ_0 随温度的变化很小,这可能是因为铅粉表面的氧化层阻止了铅粉表面与铜的接触。

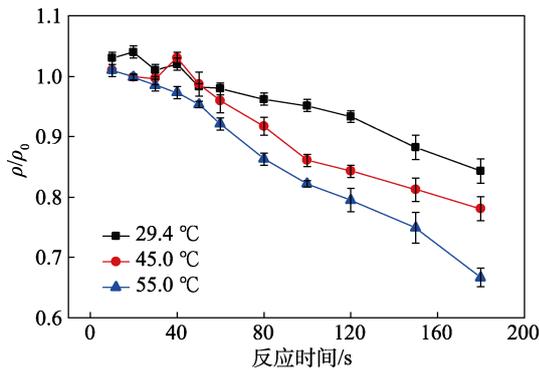


图 11 温度对铅粉置换除铜反应速率的影响

Fig. 11 Effect of temperature on reaction rate of lead powder replacement copper

但值得注意的是,温度升高会导致狭窄的铅粉缝隙堵塞,使得反应无法进行。图 12 为原始铅粉和不同温度下反应得到的铅粉净化残渣的 SEM 图。

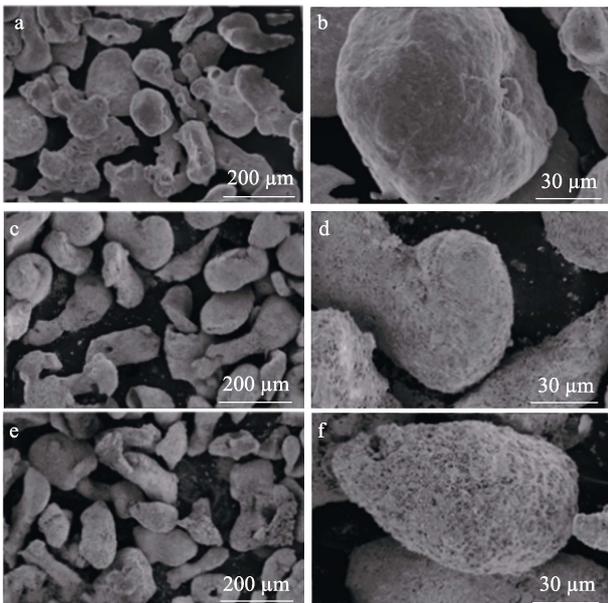


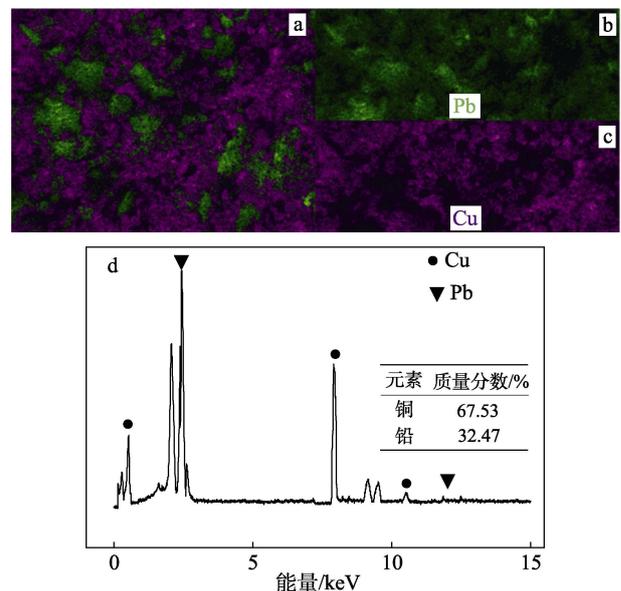
图 12 原始铅粉 (a、b)、20 °C 下反应得到的铅粉净化残渣 (c、d)、50 °C 下反应得到的铅粉净化残渣 (e、f) 的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of raw lead powder (a, b), purification lead powder residue obtained at 20 °C (c, d) and purification lead powder residue obtained at 50 °C (e, f)

由图 12 可知,反应后铅粉的表面较原始铅粉表面粗糙度增加,这可能是由于置换后的铜附着在铅粉表面造成的。另外,50 °C 下得到的铅粉净化残渣的形貌比 20 °C 下更加粗糙。这是因为,在较高温度下,铅粉置换铜的反应速率逐渐加快,导致新置换出的铜无法与铅粉表面紧密贴合。铜的这种较为松散的附着状态极易被水流冲刷剥落至铅粉间隙,堵塞铅粉缝隙。表现在实际净化过程中则为流柱中液面不断升高,甚至发生溢柱的现象,因此,温度是铅粉缝隙稳定性的重要影响因素。

2.3.6 除铜残渣分析

图 13 为除铜过程中产生的铅粉净化残渣的 Mapping 图及 EDS 图。



a—含铅铜的总图; b—铜的单独分布图; c—铅的单独分布图; d—铅粉净化残渣的 EDS 图

图 13 铅粉净化残渣的 Mapping 图

Fig. 13 Mapping image of lead residue

由图 13a~c 可知,沉积铜呈片状分布在铅粉表面,而且可以观察到少量裸露的铅粉表面,意味着铅粉并未被完全利用。由图 13d 可知,残渣中铜质量分数为 67.53%,远高于理论计算得到的 10%。这可能是由于铅粉粒径较大,X 射线无法完全穿透铅粉,因此,EDS 分析范围被限制在铅粉表面,导致铜质量分数测试结果偏高。

2.3.7 净化除铜过程的动力学研究

采用搅拌法对铅粉置换除铜动力学进行研究。在 29.4、45.0、55.0 °C 下,获得不同反应温度下溶液中的 Cu^{2+} 质量浓度随反应时间的变化曲线。由于铅粉表面不可避免地被氧化,所以反应初始阶段为铅粉表面氧化层与酸的反应,即“铅粉活化”阶段,所以选取线性关系较好的时间段(50~180 s)进行动力学分析。图 14a 为不同反应温度下 $\ln(\rho/\rho_0)$ 对反

应时间 t 的拟合曲线。由图 14a 可知, 不同温度下二者之间都呈线性关系, 均符合一级反应特征方程曲线 $\ln(\rho/\rho_0) = -kt$, 因此可以判断铅对铜的置换反应为一级反应。根据图 14a 拟合曲线斜率确定反应速率常数 k 。图 14b 为 $\ln k$ 对 $1/T$ 的拟合曲线。由图 14b 可知, 二者的关系为 $\ln k = -1142.1179/T - 2.9336$ 。根据 Arrhenius 方程: $\ln k = -E_a/RT + B$, 可计算得到 $-E_a/R = -1142.12$, 进一步推导出活化能 (E_a) 为 9.50 kJ/mol。该活化能数值较低, 说明铅粉置换铜的反应受活化能约束较少, 反应的能垒较低, 反应较易发生^[31]。

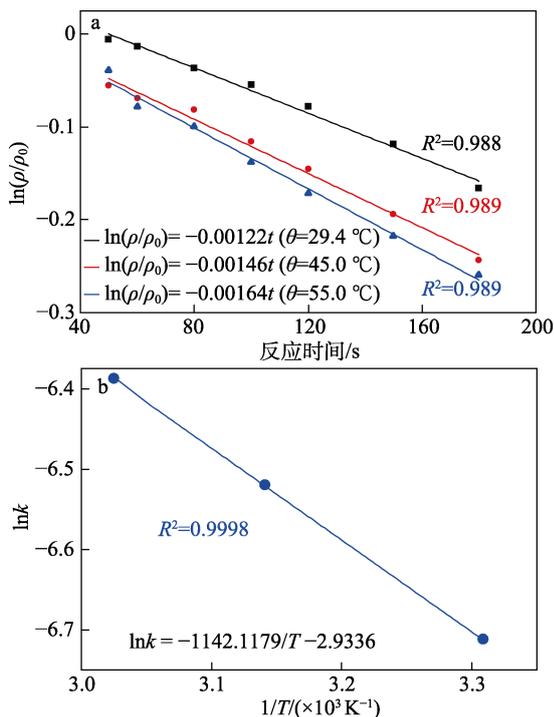


图 14 29.4、45.0、55.0 °C 下 $\ln(\rho/\rho_0)$ 对反应时间 t 的拟合曲线 (a); Arrhenius 方程的 $\ln k$ 对 $1/T$ 拟合曲线 (b)

Fig. 14 Fitting curves of $\ln(\rho/\rho_0)$ and reaction time at 29.4, 45.0 and 55.0 °C, respectively (a); Fitting curve of $\ln k$ and $1/T$ of Arrhenius equation (b)

2.4 湿法回收废铅膏过程中电解液的循环净化

2.4.1 实际废铅膏浸出液的净化除铜

根据以上研究, 在最优除铜条件下, 即通过控制铅粉粒径区间为 100~150 目、温度为 20 °C、流速 8~10 m/h、填充的铅粉柱高为 0.6~0.7 cm, 使用实际废铅膏进行验证实验。使用甲磺酸对废铅膏进行循环浸出电解实验, 每两次循环进行一次除铜实验, 对浸出液除杂前后溶液中的 Cu^{2+} 质量浓度进行监测, 按式 (4) 计算 Cu^{2+} 去除率:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad (4)$$

式中: R 为 Cu^{2+} 去除率, %; ρ_0 为除杂前浸出液中 Cu^{2+} 的质量浓度, mg/L; ρ 为除杂后浸出液中 Cu^{2+}

的质量浓度, mg/L。

表 1 为除杂前后溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度及去除率。从表 1 可以看出, 该工艺铜杂质去除率达到 90% 以上, 除杂后浸出液中 Cu^{2+} 的质量浓度 ≤ 0.60 mg/L, 不会对后续电解铅过程造成影响。

表 1 除杂前后浸出液中 Cu^{2+} 的质量浓度及去除率
Table 1 Cu^{2+} mass concentration before and after impurity removal and copper removal rate

| 浸出次数 | ρ_0 (mg/L) | ρ (mg/L) | 去除率/% |
|------|-----------------|---------------|-------|
| 2 | 5.37 | 0.50 | 90.69 |
| 4 | 6.10 | 0.60 | 90.16 |
| 6 | 4.83 | 0 | 100 |
| 8 | 7.81 | 0.09 | 98.85 |
| 10 | 8.41 | 0.15 | 98.22 |

2.4.2 净化工艺对废铅膏回收电解铅过程的影响

为了验证净化工艺对电解沉积铅过程的影响, 首先对电解液进行 pH 调节去除铁杂质, 除铁的同时会去除大部分的铈杂质, 之后再行铅粉置换除铜实验。图 15 为除杂前后电解铅纯度和电解能耗对比图。

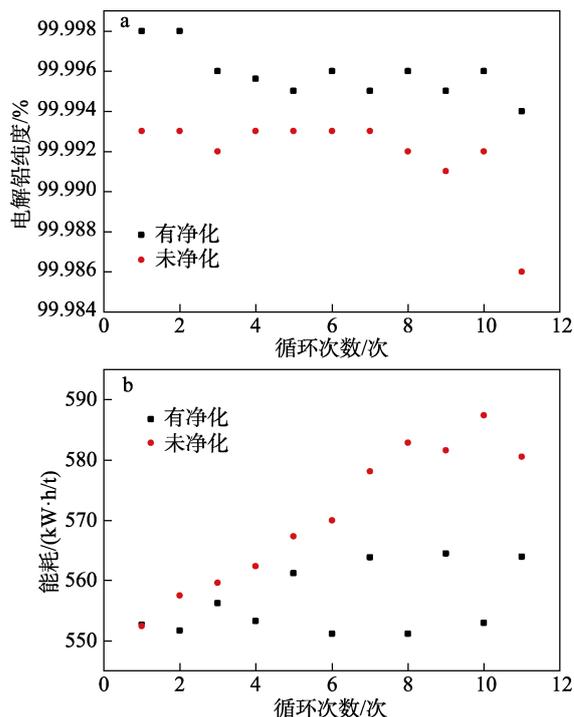


图 15 净化除杂对电解铅过程中电解铅纯度 (a) 及能耗 (b) 的影响

Fig. 15 Effects of purification process on purity of deposited lead (a) and energy consumption (b)

由图 15a 可知, 净化后电解铅的纯度高于未净化的, 净化后电解铅的纯度始终 $>99.994\%$, 符合 GB/T 469—2013 中 1 号电解铅的标准。未净化的电解液的循环次数 >10 次时, 电解铅的纯度降低为 99.986%。由图 15b 可知, 未净化的电解液循环 8

次时能耗出现较大升高, 铅能耗增加至 580 kW·h/t 以上。而净化后的铅能耗较低, 约为 550~560 kW·h/t。

3 结论

(1) 通过对杂质铜的电化学行为研究发现, Cu^{2+} 对电解铅过程中的主要影响为: Cu^{2+} 优先于 Pb^{2+} 析出, 造成电解铅的纯度下降, 同时使还原铅的电流效率下降、能耗增大。并且 Cu^{2+} 的加入改变了 Pb^{2+} 的成核机理, 从而使 Pb^{2+} 的还原电位正移。为得到高纯度的铅, 溶液中的 Cu^{2+} 浓度应控制在 2 mg/L 以下。

(2) 通过对杂质铜净化方法的研究发现, 流态化除铜工艺相较于传统搅拌法具有更广阔的工业应用潜力, 流态化除铜杂质的最优工艺条件为: 铅粉粒径区间为 100~150 目, 在保证最大化利用铅粉的同时解决了流柱中铅粉堵塞的问题; 控制较低的工艺温度 (20 °C) 可以有效应对流柱堵塞; 在流速为 8~10 m/h、填充铅粉柱高 0.6~0.7 cm 的条件下, 可以有效处理 Cu^{2+} 质量浓度 < 20 mg/L 的电解液。EDS 结果表明, 净化后的铜包覆铅残渣中表面铜质量分数为 67.53%。动力学研究表明, 铅粉置换铜属于一级反应, 反应活化能为 9.50 kJ/mol, 说明铅粉置换铜的反应能垒较低, 反应较易发生。

(3) 通过对实际废铅膏进行除铜效果分析发现, 在上述优化的条件下, 该除铜工艺可达到 90% 以上的去除率, 除杂后浸出液中的 Cu^{2+} 质量浓度基本不对后续电解过程造成影响。

甲磺酸体系在回收废铅膏方面相较于传统氟硅酸、氟硼酸体系具有一定的竞争力, 该研究为工业上使用甲磺酸体系进行废铅资源的高值回收提供了一定的理论依据。但是废铅膏中杂质种类较多, 有关其他杂质的行为及净化还有待进一步探究。

参考文献:

- [1] LI W (李伟), HU Y (胡勇). Research progress on the development status of power lead-acid batteries and their service life[J]. *Manufacture Information Engineering of China (中国制造业信息化)*, 2011, 40(7): 70-72.
- [2] SUN Z, CAO H B, ZHANG X H, *et al.* Spent lead-acid battery recycling in China—A review and sustainable analyses on mass flow of lead[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 190-201.
- [3] SUN N Y (孙宁研), QIU H Y (邱海燕), LAN G H (兰贵红), *et al.* Adsorption performance of Pb^{2+} by magnetic hydroxyapatite modified boron nitride[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 725-733.
- [4] FERRACIN L C, CHÁCON S, DAVOGLIO R, *et al.* Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 65(2): 137-144.
- [5] LI M Y, YANG J K, LIANG S, *et al.* Review on clean recovery of discarded spent lead-acid battery and trends of recycled products[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436(1): 226853.
- [6] ANDREWS D, RAYCHAUDHURI A, FRIAS C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 88(1): 124-129.
- [7] WU Z H, DREISINGER D B, URCH H, *et al.* Fundamental study of lead recovery from cerussite concentrate with methanesulfonic acid (MSA)[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 142: 23-35.
- [8] JIN B J, DREISINGER D B. A green electrorefining process for production of pure lead from methanesulfonic acid medium[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 199-207.
- [9] FENG Q C, WEN S M, WANG Y J, *et al.* Dissolution kinetics of cerussite in an alternative leaching reagent for lead[J]. *Chemical Papers*, 2015, 69(3): 440-447.
- [10] LANG Q C (郎庆成), WANG Y L (王云立), XIAO X B (肖向彬), *et al.* Study on a new green and high-efficiency purification technology of lead-tin alloy[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy (再生资源与循环经济)*, 2019, 12(7): 24-29.
- [11] CHANG C (常聪), LI Y G (李有刚), CHEN Y M (陈永明), *et al.* Lead electrodeposition in methanesulfonic acid system[J]. *Mining and Metallurgical Engineering (矿冶工程)*, 2020, 6(1): 105-108.
- [12] YANG S H (杨声海), WU Y Z (吴彦增), SUN Y W (孙彦伟), *et al.* Electrochemical study of the anodic reaction during electrodeposition of lead in the methanesulfonic acid system[J]. *Hydrometallurgy of china (湿法冶金)*, 2018, 37(5): 356-361.
- [13] GAD-ALLAH A G, SALIH S A, MOKHTAR A A, *et al.* Effect of As, Cu and Sb impurities on performance of Pb-Ca-Sn grids of lead-acid batteries[J]. *Material Science and Engineering Technology*, 2013, 44(10): 832-838.
- [14] YU W H, ZHANG P Y, YANG J K, *et al.* A low-emission strategy to recover lead compound products directly from spent lead-acid battery paste: Key issue of impurities removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210: 1534-1544.
- [15] JIAN Y J (翦英军). Behavior and control of impurities in the electrolysis of lead[J]. *Hunan Nonferrous Metals (湖南有色金属)*, 2001, 17: 13-16.
- [16] WEI M (魏民). Electrochemical behaviour and control of impurity copper in lead electrolysis[J]. *Nonferrous Metals (有色金属)*, 1992, 5(2): 32-39.
- [17] JIN F F (金风帆). Frequently asked questions on lead acid battery failures(II)[J]. *Auto Application (汽车运用)*, 2002, (11): 43-44.
- [18] BAN S (班双), JIANG X Y (蒋晓云), YI Y N (易亚男), *et al.* Study on copper removal from nickel electrolyte under acidic condition[J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment (有色设备)*, 2021, 35(5): 25-28.
- [19] AHMADI M K, GHAFARI M, ATKINSON J D, *et al.* A copper removal process for water based upon biosynthesis of yersiniabactin, a metal-binding natural product[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 772-776.
- [20] BAO H W (包红伟). Experimental study on copper removal by replacement of iron powder with manganese chloride solution[J]. *China Steel Focus (冶金管理)*, 2020, (15): 26-27.
- [21] FU G (付光), LIU J C (刘俊场), QU H T (曲洪涛), *et al.* Research status and tendency on purification and impurity removal of zinc sulfate solution[J]. *Yunnan Metallurgy (云南冶金)*, 2020, 49(2): 33-37.
- [22] YAN M J (闫明江). Production technology and practice of integrated recovery of indium from waste slag of zinc smelting[J]. *Shanxi Metallurgy (山西冶金)*, 2021, 44(2): 117-118.
- [23] XIA D (夏栋), JIANG X Y (蒋晓云), WANG C (王冲), *et al.* Process of copper electrolyte purification[J]. *Hydrometallurgy of China (湿法冶金)*, 2019, 38(5): 371-374.
- [24] ZHOU P (周萍), LI D M (李冬梅), CHEN Z (陈卓). Mass transfer process in replacement-column purification device in zinc hydrometallurgy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (中国有色金属学报: 英文版)*, 2014, 24(8): 2660-2664.
- [25] RAO M D, MESHARAM A, VERMA H R, *et al.* Study to enhance cementation of impurities from zinc leach liquor by modifying the shape and size of zinc dust[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 195: 105352.
- [26] KHUDR M S, IBRAHIM Y M E, GARFORTH A, *et al.* On copper removal from aquatic media using simultaneous and sequential iron-perlite composites[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101842.
- [27] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879-889.
- [28] CHENG J (程进). The agglomeration of molybdenum powder particles and that of the quantitative methods[J]. *China Molybdenum Industry (中国钼业)*, 2016, 40(6): 50-53.
- [29] SUN B (孙备), ZHANG B (张斌), YANG C H (阳春华), *et al.* Discussion on modeling and optimal control of nonferrous metallurgical purification process[J]. *Automatica Sinica (自动化学报)*, 2017, 43(6): 880-892.
- [30] BAO C J (包崇军), WEI X (魏霞), ZHANG H W (张候文), *et al.* Analysis on effect of zinc powder adding mode on purify to remove the impurity in zinc hydrometallurgical process[J]. *Mining and Metallurgy (矿冶)*, 2009, 18(3): 56-58.
- [31] JIN Y H (金洋华), WU S X (吴世学). Kinetics of surface transpositional coating of copper on iron powder[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2007, (Z1): 226-229.