

三乙烯四胺循环浸出废铅膏中硫酸铅的性能研究

陈彪¹, 黄明¹, 曹靖², 张俊丰^{1,*}

(1. 湘潭大学 环境与资源学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 废铅膏资源化是再生铅产业的重点, 传统的火法熔炼存在能耗高和污染重的问题。湿法转化是一种绿色低碳的废铅膏资源化技术, 但其硫酸铅的浸出效率和浸出剂的循环利用仍需要进一步改善。以三乙烯四胺(TETA)作为浸出剂, 开展了TETA对废铅膏中硫酸铅的循环浸出研究。通过响应曲面法建立了有效浸出模型, 优化了浸出反应参数, 当TETA/PbSO₄为1.3:1, 反应时间为11 min, 液固质量比为2:1时, 反应温度为30℃时, PbSO₄浸出率预测值为99.99%, 实际值为99.93%。该过程反应速率受界面化学反应步骤控制, PbSO₄浸出反应的表现活化能为47.5 kJ/mol。另外, 利用Na₂CO₃从TETA-Pb溶液中可制取杂质含量仅为0.020 4%的高纯度PbCO₃, 并同时实现TETA的再生循环, 对硫酸铅的10次循环浸出率可保持在90%以上。研究结果可为废铅膏的高值化利用提供参考。

关键词: 废铅膏; 湿法转化; 硫酸铅; 三乙烯四胺; 浸出

中图分类号: X705

文献标识码: A

Study on the cyclic leaching performance of lead sulfate from waste lead paste by triethylene tetramine

CHEN Biao¹, HUANG Ming¹, CAO Jing², ZHANG Junfeng^{1,*}

(1. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The recycling of waste lead paste is the focus of the lead recycling industry. Traditional fire smelting has issues with high energy consumption and heavy pollution. Wet conversion is a green and low-carbon recycling technology for waste lead paste, but its leaching efficiency and recycling of leaching agent need further improvement. In this study, triethylenetetramine (TETA) was used as a leaching agent to investigate the cyclic leaching of lead sulfate from waste lead paste. An effective leaching model was established using the response surface method, and the leaching reaction parameters were optimized. With a TETA/PbSO₄ ratio of 1.3:1, a reaction time of 11 minutes, a liquid-solid ratio of 2:1, and a reaction temperature of 30℃, the predicted leaching rate of PbSO₄ was 99.99%, achieving an actual leaching rate of 99.93%. The apparent activation energy of PbSO₄ leaching reaction was found to be 47.5 kJ/mol. Furthermore, high-purity PbCO₃ with an impurity content of 0.020 4% could be obtained from TETA-Pb solution by using Na₂CO₃. This process allows for the regeneration cycle of TETA while maintaining a leaching rate of lead sulfate above 90% in 10 cycles. The results provide a reference for the high-value utilization of waste lead paste.

Keywords: Waste lead paste; Wet conversion; Lead sulfate; Triethylenetetramine; Leaching

收稿日期: 2024-05-20

修回日期: 2024-07-08

DOI: 10.20078/j.eep.20240711

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52070159); 郴州国家可持续发展议程创新示范区建设专项(2022sfq25)

作者简介: 陈彪(1990—), 男, 湖南桃江人, 博士后, 主要研究方向为废铅锂电池资源循环。E-mail: 995725768@qq.com

通讯作者: 张俊丰(1976—), 男, 吉林永吉人, 教授, 主要研究方向为废铅锂电池资源循环。E-mail: xtuzhjf@163.com

中国是世界最大的铅蓄电池产销国,随之产生了大量的废铅蓄电池。全国每年报废铅蓄电池 600 多万 t,含铅量近 400 万 t,约占铅年消费总量的 85%^[1]。废铅蓄电池中的铅和废酸液对环境具有严重的威胁,且铅是我国紧缺资源之一,因而其再生对铅资源循环和环境保护的意义重大。废铅蓄电池中含铅膏 40%~60%,我国每年产生废铅膏 350 多万 t,废铅膏资源化是再生铅行业的主要任务。

废铅膏主要由 PbSO_4 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb 和一些金属杂质组成,其中 PbSO_4 占 45%以上^[2]。 PbSO_4 的转化是废铅膏回收过程中的重中之重,回收工艺主要包括火法冶金工艺和湿法冶金工艺^[3-4]。火法冶金工艺通常是在高温下将铅组分转化为金属铅^[5-6],其过程简单,但能耗高,且会产生 SO_2 、铅尘和 NO_x 等二次污染^[7-8]。废铅膏湿法冶金工艺可分为电化学转化法和化学转化法^[9-10]。电化学转化法虽然可将废铅膏回收制成高纯度的金属铅,但能耗巨大,成本较高^[11]。为了解决电化学转化法处理铅膏时存在的缺陷,铅膏化学转化已成为研究热点。部分学者利用强碱或有机酸盐将硫酸铅溶解浸出,再转化为高纯度的氧化铅、碳酸铅、有机酸铅等物质。

HUANG 等^[12]用 NaOH 溶解浸出 PbSO_4 ,再通过冷却结晶得到 PbO ,铅回收率和氧化铅的纯度分别可达到 95.72%和 95.31%。PAN 等^[13]也研究了 NaOH 热溶液浸出 PbSO_4 ,再通过重结晶法制备了纯度高达 99.99%的 PbO 。WU 等^[14]用 NaCl 溶液处理铅膏,通过结晶生产高纯氯化铅,硫酸铅几乎可以被完全浸出。王玉等^[15]用 NaCl 和 HCl 溶液处理铅膏,研究发现 NaCl 对 PbSO_4 的浸出效率可达 99.3%。SHU 等^[16]报道了 $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HClO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的强腐蚀性混合溶液应用于浸出废铅膏,然后将浸出液用 NaOH 沉淀生成 PbO 。然而,上述方法均存在设备腐蚀较大和工作人员健康风险等问题。

使用有机酸盐浸出 PbSO_4 ,具有药剂更绿色环保和反应更温和的优点。MA 等^[17]研究了草酸-草酸钠体系浸出废铅膏,得到草酸铅, PbSO_4 的转化率可达到 95%以上。YANG 等^[18]将废铅膏通过醋酸/柠檬酸/柠檬酸钠水溶液处理得到铅盐前驱体,再直接热解转化成可用于铅蓄电池制造

的新型氧化铅材料。LI 等^[19]研究了醋酸铵浸出废铅膏,再将得到的醋酸铅溶液与碳酸铵反应沉淀生成碳酸铅,铅浸出率可达到 92.7%。YE 等^[20]使用酒石酸钠浸出 PbSO_4 得到酒石酸铅,脱硫效率可达到 99.51%。这些方法实现了硫酸铅的温和浸出,再将草酸铅、柠檬酸铅、碳酸铅、酒石酸铅等铅盐热分解,得到高纯氧化铅产物。然而浸出液未被循环利用,导致成本较高。因此,研究一种基于浸出剂可循环利用的硫酸铅高效浸出新方法,是再生铅行业绿色低碳发展的迫切需要。

三乙烯四胺(TETA)是一种金属络合能力较强的络合剂^[21-22],有助于 PbSO_4 溶解,且将 TETA 用于铅膏浸出的报道较少。因此,本文以 TETA 溶液为浸出剂,探究其循环浸出硫酸铅的性能,寻找最佳反应条件,并对浸出体系进行动力学分析,以此为废铅膏的回收提供一种具有应用前景的新方法。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用的废铅膏来自骆驼集团,其成分质量占比为 PbSO_4 :54.5%, PbO_2 :32.3%, PbO :1.4%, Pb :3.9%,玻璃纤维:5.7%,塑料碎片:0.9%,其他杂质:1.3%。 PbSO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 NaCO_3 、TETA 等化学药剂均为分析纯,溶液制备和稀释均使用超纯水。

1.2 实验设计

1.2.1 PbSO_4 浸出响应曲面实验

PbSO_4 浸出响应曲面实验采用 Plackett-Burman(P-B)实验,构建实验次数为 12 次,从搅拌速度、pH、反应物的摩尔比($n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$)、液固质量比、反应温度和反应时间 6 个因素中筛选出对 PbSO_4 浸出率具有重要影响的因素,另设 5 个虚拟变量以降低实验误差,见表 1。

针对影响 PbSO_4 转化较大的因素($n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 、液固质量比、反应时间和反应温度),采用箱线图设计(Box-Behnken Design, BBD)进行进一步优化。采用 Expert-Design 10.0 软件进行试验设计、数据图形化分析和结果验证。BBD 实验设计中 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 、液固质量比、反应时间和反应温度等自变量的实验范围和水平编码见表 2。

称取 10 g PbSO_4 置于 250 mL 锥形瓶中,加入规定比例的 TETA 和超纯水,用磁力搅拌器在一定温度下持续搅拌。反应完成后,采用 0.45 μm

醋酸纤维素膜过滤,收集滤液和滤渣。将滤渣用超纯水冲洗,80 ℃下干燥 2 h。使用电感耦合等

离子体质谱仪(ICP-MS)检测浸出液和滤渣中的铅离子含量。

表 1 P-B 实验设计自变量水平

Table 1 Range of different factors investigated by the P-B design

序号	自变量	低水平	高水平
X1	pH	10	12
X2	$n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.5	1.5
X3	液固质量比/ $(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1	5
X4	反应温度/℃	20	60
X5	搅拌速度/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	200	500
X6	反应时间/min	3	15
X7~X11	虚拟变量	—	—

表 2 PbSO₄转化实验的自变量的取值范围和水平

Table 2 Experimental range and levels of independent variables of the lead sulfate conversion

独立变量	编号	真实值		
		-1	0	1
$n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	A	0.5	1.0	1.5
液固质量比/ $(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	B	1	3	5
反应时间/min	C	1	8	15
反应温度/℃	D	20	40	60

1.2.2 废铅膏循环浸出实验

废铅膏在 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为 1.3 : 1、反应时间为 11 min、液固质量比为 2 : 1、温度为 30 ℃ 的反应条件下,废铅膏中的 PbSO₄ 溶解浸出,形成铅胺络合溶液;再用 NaCO₃ 沉淀浸出液中的铅,形成 PbCO₃ 和 Na₂SO₄ 副产物;Na₂SO₄ 副产物通过降温结晶(15 ℃)的方式,从溶液中析出,得到的结晶母液(即 TETA 溶液),可回用于 PbSO₄ 的转化。使用 ICP-MS 检测固体和液体样品中的金属元素含量。废铅膏浸出工艺流程如图 1 所示。

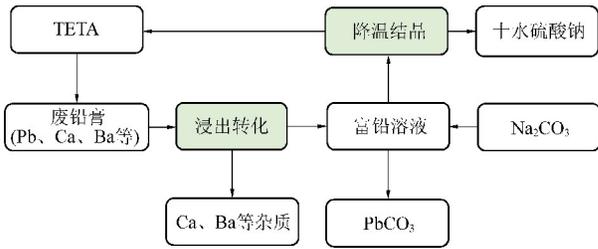


图 1 废铅膏浸出工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of waste lead paste leaching

2 结果与讨论

2.1 硫转化的影响因素探究及条件优化

PbSO₄转化 P-B 实验结果见表 3,并对数据用 Expert-Design 10.0 进行回归分析,得到 PbSO₄浸

出率的偏回归系数和显著性结果(表 4)。结果表明,在实验变量的设计范围内,pH 效应值为 5.47,对 PbSO₄ 浸出率呈负影响,即 pH 越小越不利于 PbSO₄ 的转化,因为 pH 降低使胺基出现质子化现象,导致其络合能力下降。 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 、液固质量比、反应温度、反应时间和搅拌速度的效应值分别为 42.20、24.87、17.30、18.17 和 8.33,这些因素对 PbSO₄ 浸出率呈正影响,即在实验设定值范围内,其值越大越有利于 PbSO₄ 的转化。通过分析这些因素的贡献率, $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 、液固质量比、反应温度和反应时间对 PbSO₄ 浸出率的影响最大,贡献率分别为 58.21%、15.25%、10.17% 和 10.75%。

针对影响 PbSO₄ 浸出的主要变量($n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 、反应温度、反应时间和液固质量比)进行了优化。采用 TETA 作为浸出剂,同时基于响应面法考察了 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 、反应时间、反应温度、液固质量比对 PbSO₄ 浸出率的影响。如图 2 所示,这 4 个变量对 PbSO₄ 的浸出效率有明显的影 响,该变量对反应效率的影响程度为 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ > 反应时间 > 反应温度 > 液固质量比。从等高线图可以看出,当 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为 1.2~1.5 : 1,液固质量比为 2~5 时,反应温度为 30~60 ℃,10 min 以上的 PbSO₄ 浸出效率可达到 90% 以上。

$n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 与液固质量比两因素之间存在显著的交互作用。

表3 P-B 试验设计及结果

Table 3 P-B experimental design and response values

序号	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	PbSO ₄ 浸出率/%
1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	57.4
2	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	70.2
3	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	99.5
4	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	41.6
5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	16.7
6	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	95.3
7	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	17.4
8	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	29.7
9	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	43.3
10	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	70.6
11	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	30.3
12	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	47.4

表4 偏回归系数及影响因子的显著性分析

Table 4 Partial regression coefficients and analyses of their significance

自变量	效应值	离差平方和	贡献率/%
pH	5.47	89.65	1.06
$n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$	42.20	5 342.52	58.21
液固质量比	24.87	1 855.05	15.25
反应温度	17.30	15.87	10.17
搅拌速度	8.33	16.33	2.12
反应时间	18.17	444.08	10.75
X7	-0.73	1.61	0.02
X8	-2.43	17.76	0.21
X9	-5.11	461.28	0.86
X10	5.03	76.00	0.79
X11	4.63	132.00	0.56

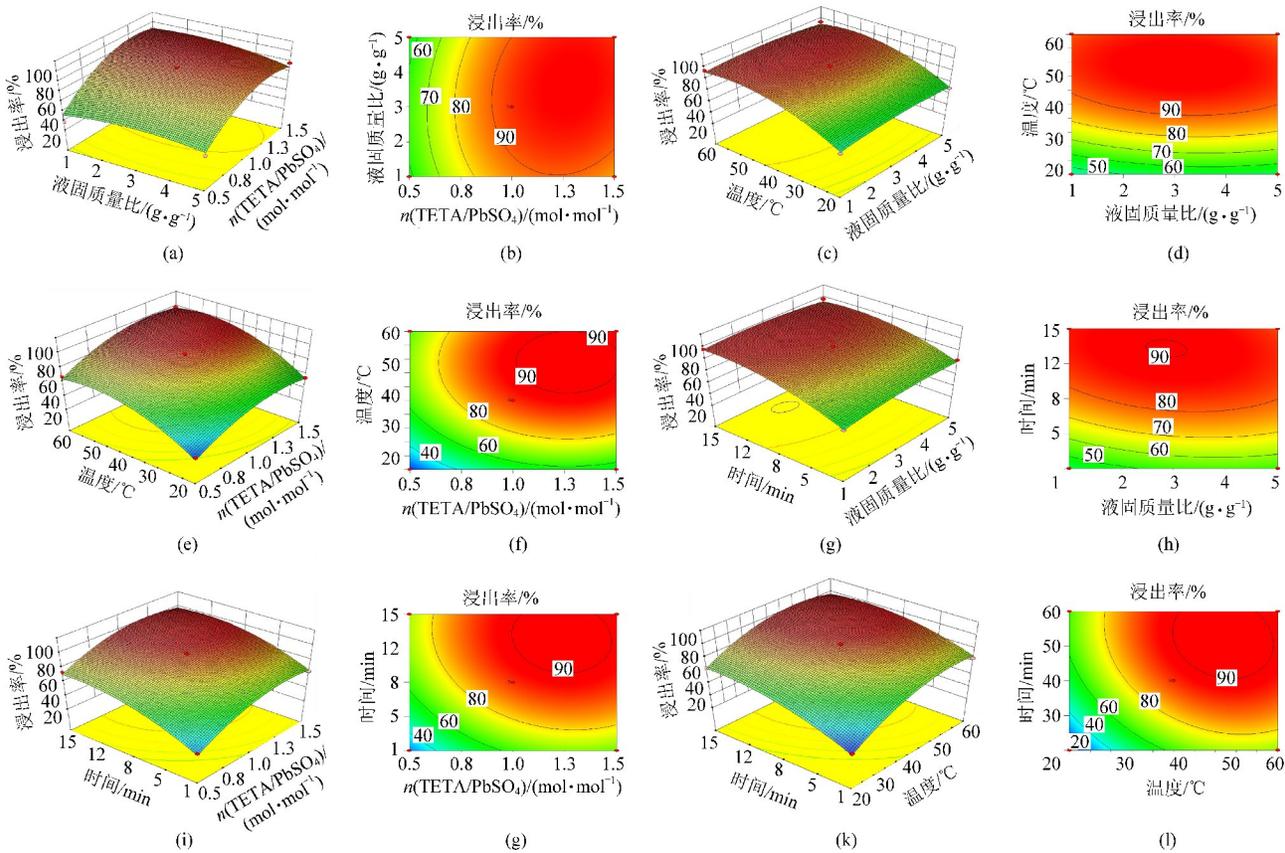
通过多元回归拟合得到了 PbSO₄ 浸出率 (Y) 与反应参数之间的二次多项回归模型 (式(1))。

$$Y = -193.4523 + 14.5638 \times A + 16.3317 \times B + 3.4835 \times C + 79.1650 \times D + 0.3534 \times A \times B + 0.0017 \times A \times C - 0.7069 \times A \times D - 0.03692 \times B \times C - 1.6713 \times B \times D - 0.1671 \times C \times D - 0.9458 \times A^2 - 1.3083 \times B^2 - 0.02136 \times C^2 - 12.9946 \times D^2 \quad (1)$$

式中 A 为 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$; B 为液固质量比; C 为反应温度 (°C); D 为反应时间 (min)。

根据实验设计方法,当 $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为 1.3 : 1,反应时间为 11 min,液固质量比为 2 : 1,反应温度为 30 °C 时,PbSO₄ 浸出效率可达 99.99%。为了验证模型预测 PbSO₄ 浸出效率的有效性,在这些最佳反应参数下进行 3 次验证实验,

得到实际的 PbSO₄ 浸出率为 99.93%,表明该方法可行。TETA 与铅具有较好的结合能力,这与前人的研究结论相似。KUANG 等^[23] 合成了一种新型 TETA 接枝磁性壳聚糖材料,在 pH 为 6、温度为 298 K、时间为 1.5 h、铅浓度为 200 mg/L、吸附剂用量为 500 mg/L 的最佳吸附条件下,其对 Pb 离子的最大吸附量可达到 370.63 mg/g。LIU 等^[24] 研究了乙二胺(EDA)、二乙基三胺(DETA)、TETA 和四乙基五胺(TEPA)对铜离子的吸附性能,发现胺基对铜离子具有较强的吸附结合能力。李来明等^[25] 也认为胺基材料应用于吸附铅离子具有较好的潜力,其制备了 7 种胺基键合硅胶,包括氨丙基、乙二胺基、二乙烯三胺基、三乙烯四胺基、四乙烯五胺基、五乙烯六胺基和聚乙烯亚胺基,对铅离



注:(a)、(b):温度为40℃、时间为8min;(c)、(d): $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为1:1、时间为8min;(e)、(f):液固质量比为3:1、时间为8min;(j)、(h):温度为40℃, $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为1:1;(i)、(g):温度为40℃、液固质量比为3:1;(k)、(l): $n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为1:1、液固质量比为3:1

图2 反应条件对 PbSO_4 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of the reaction conditions on the PbSO_4 leaching rate

子的吸附量分别可达到 131.3、139.0、85.4、75.2、61.9、79.1 和 114.1 mg/g。

2.2 PbSO_4 浸出动力学分析

对 PbSO_4 浸出率与反应时间的关系进行动力学分析,结果如图 3 所示。基于核收缩模型^[26], PbSO_4 浸出过程可分为外部扩散控制、界面化学反应控制、内部扩散控制,分别对应式(2~4):

$$x = k_1 t \quad (2)$$

$$1 - (1-x)^{1/3} = k_2 t \quad (3)$$

$$1 - 2/3x - (1-x)^{2/3} = k_3 t \quad (4)$$

式中 k_1 、 k_2 、 k_3 为反应速率常数 (min^{-1}); x 为 PbSO_4 的转化效率 (%); t 为反应时间 (min)。

从图 3(a) 可以看出, x 和 t 明显不存在线性相关关系,因为在搅拌条件下不存在外部扩散难的问题。因此,推断控制步骤不是外部扩散,而是界面化学反应或内部扩散控制。如果转换过程是由界面化学反应控制,则动态计算模型应符合式(3)。图 3(b) 的结果表明,假设是正确的,因为在反应温度 20~60℃, $1 - (1-x)^{1/3}$ 与反应时间 t 呈

显著的线性关系 ($R^2 > 0.94$)。

根据阿伦尼乌斯方程,式(5)为化学反应速率与反应温度的关系。

$$k_4 = A \times \exp[-E_a / (RT)] \quad (5)$$

式中, k_4 为速率常数 (min^{-1}); E_a 为表观活化能 (kJ/mol); A 为指数前因子,无量纲; R 为摩尔气体常数; T 为开尔文温度 (K)。

E_a 反映了化学反应过程的温度依赖性,反应的活化能越高,表明反应温度的变化对反应速率常数的影响越小,反之亦然。根据 AYDOGAN 等^[27] 研究结果表明,由界面化学物质控制的反应活化能必须大于 40 kJ/mol。从图 3(c) 可知, PbSO_4 的表观活化能为 47.5 kJ/mol,满足界面化学控制对活化能的要求。HUANG 等^[21] 研究也发现三乙烯四胺接枝磁性壳聚糖材料对水中铅离子的吸附过程受界面化学控制,而不是传质扩散控制。

2.3 碳酸铅制备与浸出剂再生

对于在较优条件下 ($n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为 1.3:1, 反应时间为 11 min, 液固质量比为 2:1 时, 反应

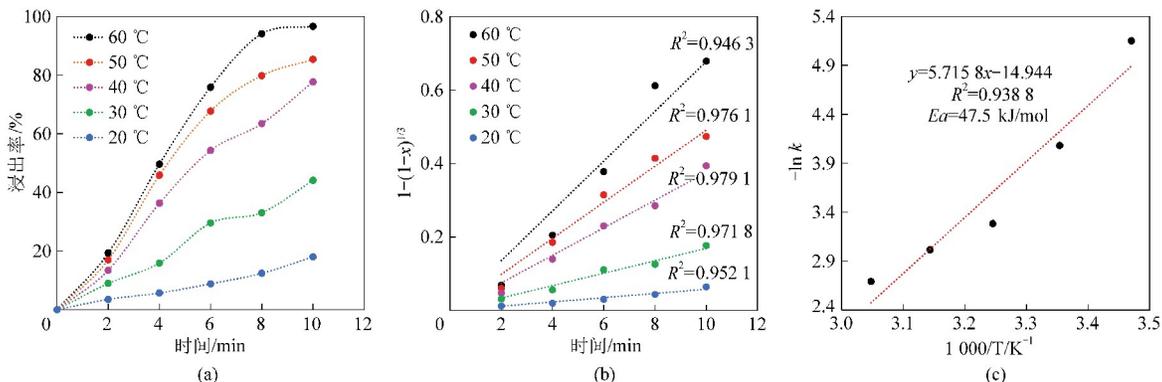


图3 (a)不同反应时间下的 PbSO_4 浸出率 ($n(\text{TETA}/\text{PbSO}_4)$ 为 1、液固质量比为 2 : 1); (b) 不同反应温度下 $1-(1-x)^{1/3}$ 与时间的关系; (c) 界面化学反应模型计算关于 PbSO_4 浸出率的 Arrhenius 图

Fig. 3 (a) Leaching efficiency of PbSO_4 under different reaction time (molar ratio $\text{TETA}/\text{PbSO}_4$ of 1 and liquid-solid ratio of 2 : 1). (b) Relationship between $1-(1-x)^{1/3}$ and time under different reaction temperatures. (c) Arrhenius plots for conversion of PbSO_4 calculated

温度为 30 °C) PbSO_4 转化后得到的 TETA-Pb 溶液, 本研究采用 Na_2CO_3 作为沉淀剂, 将溶解在 TETA 中的铅进行提取, 同时得到沉淀母液 (即 TETA 再生液)。 Na_2CO_3 添加量对铅沉淀率、沉淀母液对 PbSO_4 的浸出效率 (即下一个循环浸出周期中的 PbSO_4 浸出率)、 Na_2CO_3 利用率及 Na_2SO_4 浓度的影响如图 4 所示。 研究发现, 铅沉淀率和 Na_2SO_4 浓度随 Na_2CO_3 添加量与溶液中铅的摩尔比增加而增加, 沉淀母液对 PbSO_4 的浸出效率和 Na_2CO_3 利用率随碳铅比的增加而降低。 当碳铅比在 0.8 ~ 1.0 时, 同时能获得较好的铅沉淀率 (78.54% ~ 94.85%)、 沉淀母液对 PbSO_4 的浸出效率 (95.65% ~ 98.53%)、 Na_2CO_3 利用率 (94.85% ~ 98.18%)。 铅沉淀后溶液中的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 的浓度分别为 0.02 ~ 0.08 mol/L、 1.73 ~ 2.14 mol/L。

沉淀母液中 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 的浓度对其循环浸出 PbSO_4 具有较大影响。 当沉淀母液回用于 PbSO_4 浸出时, 其中存在的碳酸钠将与 PbSO_4 反应, 生成难以溶解浸出的碳酸铅, 从而降低沉淀母液的浸出性能; 而硫酸钠浓度过高时, 由于同离子效应对 TETA 的竞争效益增强, 使得 PbSO_4 的溶解效率较低。 从图 5 可知, 当 Na_2SO_4 浓度从 1.0 mol/L 增加至 2.6 mol/L 时, 沉淀母液对 PbSO_4 的浸出效率从 98.95% 降低至 7.54%; 当碳酸钠浓度从 0 增加至 0.8 mol/L 时, 沉淀母液对 PbSO_4 的浸出效率从 99.93% 降低至 55.94%。 因此, 为了获得较好的 PbSO_4 浸出效率, 需要尽可能地将 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 的浓度分别保持低于 1.0 mol/L 和 0.1 mol/L。 可将碳铅比降低至 0.9 左右, 提高 Na_2CO_3 的利用率并降低溶液中的 Na_2CO_3 浓度; 通过降温

结晶将 Na_2SO_4 浓度降低至约 0.1 mol/L。

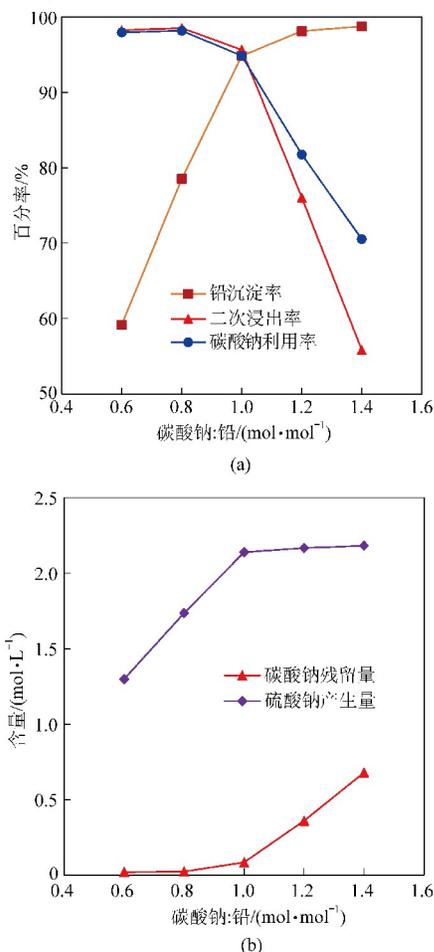


图4 (a) Na_2CO_3 添加量对铅沉淀率、沉淀母液对 PbSO_4 的浸出效率、 Na_2CO_3 利用率及 (b) Na_2SO_4 浓度的影响
Fig. 4 (a) Effects of sodium carbonate addition on lead precipitation rate, PbSO_4 leaching rate by precipitated mother liquor, utilization rate of sodium carbonate and (b) concentration of sodium sulfate

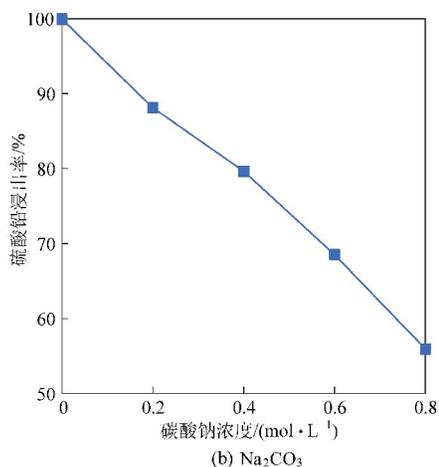
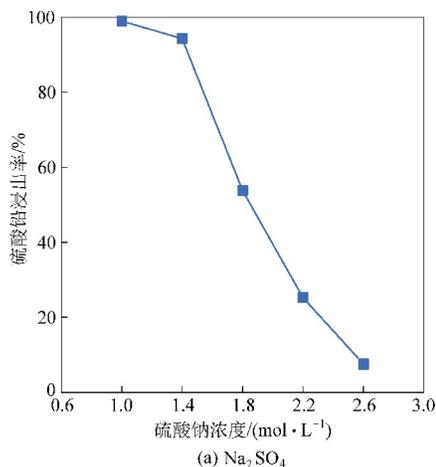


图5 Na₂SO₄浓度和Na₂CO₃浓度对沉淀母液浸出PbSO₄的影响

Fig. 5 Effects of Na₂SO₄ concentration and Na₂CO₃ concentration on PbSO₄ leaching rate by precipitated mother liquor

2.4 TETA 循环废铅膏中的 PbSO₄

为了研究 TETA 的循环利用对 PbSO₄ 浸出率的影响,进行了循环试验。表 5 为溶液循环次数对应的 PbSO₄ 浸出率、铅沉淀率、Na₂CO₃ 利用率和 Na₂SO₄ 浓度。在 10 次循环浸出实验中,PbSO₄ 首次浸出率为 99.95%,尽管后面的几次浸出率略有下降,但仍然保持在 90.47%~98.77%,达到了废铅膏湿法回收领域的较高水平^[28-29]。这是因为在铅胺络合作用下,Na₂CO₃ 难以将溶解的铅全部沉淀,使得铅沉淀率为 92.69%~93.73%,Na₂CO₃ 利用率为 93.72%~94.80%。因未完全反应而残留在溶液里的 Na₂CO₃,一部分会与再次浸出时的 PbSO₄ 反应生成 PbCO₃,导致 PbSO₄ 难以被全部浸出。KUANG 等^[22] 研究发现三乙烯四胺接枝磁性壳聚糖材料对水中铅离子的吸附具有很好的吸附解析性能,在五次再生循环后,仍能表现出优异的吸附能力。XIONG 和 YAO^[23] 合成了一种三乙烯四胺基树脂,也发现其解析再生性能好,具有良好的应用前景。另外,由于 SO₄²⁻ 的同离子效应,Na₂SO₄ 浓度也会对 PbSO₄ 的浸出率产生一定的影响,但是总体上处于可接受范围之内。降温结晶后的 Na₂SO₄ 浓度维持在 0.74~0.93 mol/L。上述结果表明该技术与装备均具有良好的运行稳定性,在处理过程中 TETA 的消耗量极小。确保 PbSO₄ 转化效率和转化成本的关键是将碳铅比和 Na₂SO₄ 浓度控制在合适的水平,提高 Na₂CO₃ 的利用率,减少 SO₄²⁻ 浓度对铅膏中固相硫酸溶出的影响。

表 5 废铅膏中 PbSO₄ 循环浸出转化

Table 5 Recycle leaching of lead sulfate from waste lead paste

循环次数	PbSO ₄ 浸出率/%	铅沉淀率/%	NaCO ₃ 利用率/%	Na ₂ SO ₄ 浓度/(mol·L ⁻¹)
1	99.95	92.86	93.94	0.76
2	98.77	93.18	94.26	0.89
3	96.71	92.63	93.72	0.81
4	95.58	93.73	94.80	0.93
5	94.65	93.57	94.64	0.86
6	92.53	92.71	93.80	0.85
7	92.49	92.69	93.78	0.79
8	91.61	93.01	94.09	0.74
9	91.42	93.48	94.55	0.83
10	90.47	92.79	93.87	0.90

从废铅膏浸出液中得到的碳酸铅中杂质含量采用 ICP 进行了测定(表 6)。结果表明,得到的

碳酸铅的纯度较高,其 Fe、Cu、As、Sb、Ca、Ba 的含量仅为 0.000 6%、0.000 4%、0.000 7%、0.001 5%、

0.001 1%和 0.000 8%,均能满足高性能铅蓄电池生产的要求^[13,30]。

表 6 废铅膏及碳酸铅的化学性杂质含量

Table 6 Chemical impurity contents of the waste lead paste and lead carbonate

成分	化学性杂质含量/%	
	废铅膏	碳酸铅
Fe	0.020 1	0.000 6
Cu	0.053 0	0.000 4
As	0.002 0	0.000 7
Sb	0.007 4	0.001 5
Ca	0.068 2	0.001 1
Ba	0.210 3	0.000 8

废铅膏浸出过程中的重要杂质元素 Ca、Ba、Fe、Cu 物质流分析如图 6 所示。根据废铅膏中的

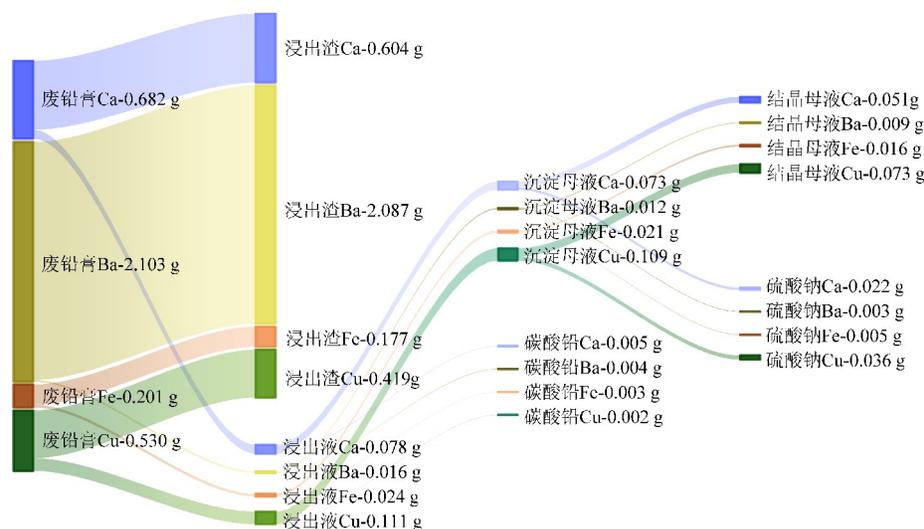


图 6 废铅膏浸出过程中的 Ca、Ba、Fe、Cu 物质流

Fig. 6 Flow of Ca, Ba, Fe and Cu in the leaching process of waste lead paste

表 7 成本分析

Table 7 Cost analysis

项目	耗量	单价	金额/(元·t ⁻¹)	合计/元
Na ₂ CO ₃	0.191 t	1 800 元/t	343.19	554.26
TETA	0.004 t	44 000 元/t	176.00	
电能	56 kW·h	0.6 元/(kW·h)	33.60	
水	0.420 t	3.5 元/t	1.47	

3 结 论

本文提出了 TETA 循环浸出废铅膏中 PbSO₄ 的新方法,实现了硫的高效转化和杂质的深度净化。在 PbSO₄ 浸出过程中,优化的反应条件:n(TETA/PbSO₄)为 1.3 : 1、反应时间为 11 min、液固质量比为 2 : 1、反应温度为 30 ℃,此时 PbSO₄

杂质元素含量(表 6),以 1 kg 废铅膏为计算基础,可知 Ca、Ba、Fe 和 Cu 初始量分别为 0.682、2.103、0.201 和 0.530 g。由于浸出体系的 pH 较高,杂质大部分留在浸出渣中,其中 Ca、Ba、Fe 和 Cu 的含量分别为 0.604、2.087、0.177 和 0.419 g。少量杂质留在浸出液中的杂质,部分通过沉淀进入碳酸铅中,部分被十水硫酸钠晶体携带走,还有一部分留在结晶母液中。由于浸出液中的杂质含量较低,因此对碳酸铅和硫酸钠的纯度影响较小。

表 7 为该工艺的成本分析,处理 1 t 废铅膏的成本为 554.26 元,其中化学试剂成本为 519.19 元,电能成本为 33.60 元。由于浸出过程在温和条件下进行,且浸出剂可循环利用,从而在药剂耗费与能耗方面具有优势,使该工艺具有较好的经济可行性^[2]。

浸出率可达 99.93%。该过程的反应速率受界面化学反应控制,PbSO₄ 浸出反应的表观活化能为 47.5 kJ/mol。TETA 具有良好的再生与循环浸出 PbSO₄ 的性能,在 10 次循环浸出中的浸出率保持在 90%以上。此外,得到的碳酸铅产品纯度较高,其中重要的 Cu、Fe、Sb、As 杂质的含量均能满足高性能铅蓄电池生产的要求。该方法大大减少了昂

贵浸出剂的消耗,且能耗低,为废铅蓄电池铅膏的回收提供了一条经济且环保的途径,具有良好的工业应用前景。

参考文献 (References):

[1] 陈彪, 张俊丰, 黄妍, 等. 废铅蓄电池资源循环技术与污染物及 CO₂ 源头减排[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2021, 43(3): 1-7.
CHEN Biao, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. Resource recycling technology for waste lead-acid batteries followed pollutants and CO₂ reducing at source[J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2021, 43(3): 1-7.

[2] 张俊丰, 陈彪, 黄妍, 等. 废铅酸蓄电池资源回收行业技术与发展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 2-15.
ZHANG Junfeng, CHEN Biao, HUANG Yan, et al. Current research and future trends of spent/discarded lead-acid batteries recycling technology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(1): 2-15.

[3] ZHANG Wei, YANG Jiakuan, WU Xu, et al. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 108-122.

[4] CHEN Biao, CAO Jing, GE Fei, et al. An innovative synergistic recycling route of spent leadpaste and lead grid based on sodium nitrate reuse[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108454.

[5] 徐磊. 富氧侧吹炉废铅蓄电池综合回收工艺设计[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(6): 33-38.
XU Lei. Design of comprehensive recovery process of waste lead-acid battery with oxygen-enriched side-blown furnace[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(6): 33-38.

[6] XIE Boyi, YANG Tianzu, LIU Weifeng, et al. Recovery of lead from spent lead paste by pre-desulfurization and low-temperature reduction smelting[J]. JOM, 2020, 72(9): 3195-3203.

[7] WEI Mengxiao, MA Jun, GAO Tao. Analysis on pollution prevention and control of waste lead battery recycling process[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 651(4): 042008.

[8] SINGH N, LI Jinhui. Environmental impacts of lead ore mining and smelting[J]. Advanced Materials Research, 2014, 878: 338-347.

[9] JIE Xiaowu, YAO Zhichao, WANG Chengyan, et al. Progress in waste lead paste recycling technology from spent lead-acid battery in China[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(3): 978-993.

[10] 李名扬, 梁江北, 梁莎, 等. 废铅膏电沉积回收铅技术研究进展与展望[J/OL]. 化工进展: 1-14 [2024-07-04]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0123>.
LI Mingyang, LIANG Jiangbei, LIANG Sha, et al. Research progress and prospect on electrowinning recovery of lead from spent lead paste[J]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1-14 [2024-07-04]. [issn.1000-6613.2024-0123.](https://doi.org/10.16085/j.</p></div><div data-bbox=)

[11] 李治雨, 化春雨, 李丹, 等. 废铅酸电池主要回收工艺与发展现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9): 9-27.
LI Zhiyu, HUA Chunyu, LI Dan, et al. Main recycling process and development status of waste lead-acid batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(9): 9-27.

[12] HUANG Kui, LIU Hengyi, DONG Haili, et al. A novel approach to recover lead oxide from spent lead acid batteries by desulfurization and crystallization in sodium hydroxide solution after sulfation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 167: 105385.

[13] PAN Junqing, ZHANG Xuan, SUN Yanzhi, et al. Preparation of high purity lead oxide from spent lead acid batteries via desulfurization and recrystallization in sodium hydroxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(7): 2059-2068.

[14] WU Yize, WANG Meng, YU Qiang, et al. Preparation of high-purity lead chloride and lead oxide from spent lead paste by crystallization[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(4): 1777-1789.

[15] 王玉, 王刚, 马成兵, 等. 废铅蓄电池铅膏湿法回收制取氯化铅技术的研究[J]. 安徽化工, 2010, 36(6): 24-27.
WANG Yu, WANG Gang, MA Chengbing, et al. Study on the hydrometallurgical technology of preparing lead chloride from diachylum in waste lead storage battery[J]. Anhui Chemical Industry, 2010, 36(6): 24-27.

[16] SHU Yuehong, MA Cheng, ZHU Longguan, et al. Leaching of lead slag component by sodium chloride and diluted nitric acid and synthesis of ultrafine lead oxide powders[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 219-226.

[17] MA Cheng, SHU Yuehong, CHEN Hongyu. Recycling lead from spent lead pastes using oxalate and sodium oxalate and preparation of novel lead oxide for lead-acid batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(115): 94895-94902.

[18] YANG Jiakuan, ZHU Xinfeng, LI Lei, et al. Leaching properties of lead paste in spent lead-acid battery with a hydrometallurgical process at room temperature[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2013, 12(11): 2175-2182.

[19] LI Mingyang, YANG Jiakuan, LIANG Sha, et al. A closed-loop ammonium salt system for recovery of high-purity lead tetroxide product from spent lead-acid battery paste[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119488.

[20] YE Longgang, DUAN Lianghong, LIU Wei, et al. Facile method for preparing a nano lead powder by vacuum decomposition from spent lead-acid battery paste: Leaching and desulfuration in tartaric acid and sodium tartrate mixed lixivium[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197: 105450.

[21] HUANG Zhiyan, JIANG Lu, WU Pingxiao, et al. Leaching characteristics of heavy metals in tailings and their simultaneous immobilization with triethylenetetramine functioned montmorillonite (TETA-Mt) against simulated acid

- rain[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115236.
- [22] KUANG Shaoping, WANG Zhaozhan, LIU Jie, et al. Preparation of triethylene-tetramine grafted magnetic chitosan for adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 210-219.
- [23] XIONG Chunhua, YAO Caiping. Synthesis, characterization and application of triethylenetetramine modified polystyrene resin in removal of mercury, cadmium and lead from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 844-850.
- [24] LIU Changkun, BAI Renbi, HONG Liang, et al. Functionalization of adsorbent with different aliphatic polyamines for heavy metal ion removal: Characteristics and performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 345(2): 454-460.
- [25] 李来明, 任芳芳, ASSEFA Aschenaki, 等. 7种胺基键合硅胶的制备及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附[J]. 色谱, 2020, 38(3): 341-349.
- LI Laiming, REN Fangfang, ASCHENAKI A, et al. Preparation of seven kinds of amino bonded silica gels and their adsorption to heavy metal Pb^{2+} [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(3): 341-349.
- [26] CHEN Mengjun, WANG Rong, QI Yaping, et al. Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine [J]. Journal of Power Sources, 2021, 482: 228942.
- [27] AYDOGAN S, UCAR G, CANBAZOGLU M. Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution [J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(1): 45-51.
- [28] 李永刚, 俞小花, 杨大锦, 等. 含硫酸铅物料盐浸铅的试验研究[J]. 矿冶, 2017, 26(4): 40-43.
- LI Yonggang, YU Xiaohua, YANG Dajing, et al. Experimental study on brine leaching of material bearing lead sulphate [J]. Mining & Metallurgy, 2017, 26(4): 40-43.
- [29] 曹才放, 员壮壮, 麦秋娴, 等. 乙酸根配位浸出硫酸铅的热力学分析[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 32-38.
- CAO Caifang, YUAN Zhuangzhuang, MAI Qiuxian, et al. Thermodynamic analysis of acetate coordination leaching of lead sulfate [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(5): 32-38.
- [30] LAML T, CEYLAN H, HAIGH N P, et al. Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4494-4512.