

浅述废蓄电池中重金属铅的处理技术研究

王 瑛

(煤科集团杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要:基于废旧铅蓄电池中的重金属铅为环境所带来的污染和危害,重点介绍了不同废铅蓄电池处理中重金属铅的回收利用及含铅废水处理工艺,总结分析了每种处理工艺的优缺点及其应用价值。

关键词:蓄电池;铅;回收利用;处理技术

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)03-0009-04

DISCUSSION ON THE TREATMENT OF HEAVY METAL LEAD IN WASTE BATTERIES

WANG Ying

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract:This review was based on the pollutions and harms caused by heavy metal lead in waste storage batteries. It mainly introduced the application of different processes in the treatment of heavy metal lead in waste storage batteries, summarized and analyzed the status of each process and its application value.

Key words: storage battery; lead; recycle; treatment technology

铅酸蓄电池具有成本低、可用性高等特点,被广泛应用于机动车或电动自行车和其他车辆,随着其需求的不断增长,废蓄电池的数量也不可避免地增加。废旧铅酸蓄电池中铅及其化合物约占 70%^[1],铅是一种对人体危害极大的有毒重金属,铅及其化合物进入机体后将将对神经、造血、消化、肾脏、心血管和内分泌等多个系统造成危害,若含量过高则会引起铅中毒。因此废蓄电池中铅等污染物若不加以处理回收,会给环境造成巨大的污染。若处理不当^[2,3],会造成土壤和水体中的有毒金属污染,从而威胁人类的身体健康。因此如何有效地处理废铅酸蓄电池中的重金属铅等污染物是相关企业最重要的任务。

1 回收利用技术

废铅酸蓄电池主要污染物来自铅和电解液。因此,铅和电解液毋庸置疑成为了回收处理主要

对象,以减少对环境的污染和资源的浪费。

1.1 预处理技术

1.1.1 机械破碎分选技术

机械破碎分选技术就是将废弃的铅蓄电池放置在介质水中,通过简单的物理破碎处理,然后将铅蓄电池中的铅锑合金板栅、铅膏、塑料及废硫酸进行分别回收。

这种方法的优点:在于整个过程在全湿法密闭过程中自动进行,生产过程无污染,所有用水循环使用,采用抽吸方式把系统中的气体进行负压操作并进行过滤,喷淋后排放。同时有效分选出金属与塑料,板栅与废铅膏,为进一步利用和提高金属回收价值创造条件,改变整个冶炼工艺模式。从传统的混合冶炼转为分类利用处理,不仅可以解决铅膏转化脱硫问题,还可以促进板栅中其他金属的利用。

这种方法的缺点:机械破碎分选过程中会产生二次污染,主要是酸雾、含重金属废水、噪声等。

1.1.2 预脱硫技术

一般用 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 等脱硫剂进行脱除废旧铅蓄电池分离后产生的铅膏中的硫,脱硫剂还可以再生回用。碳酸铅在 pH 值为 6~9 范围内是稳定的,在一定温度下于水溶液中将硫酸铅转化为碳酸铅会很完全。

这种方法的优点:对于火法冶炼,废铅膏经过脱硫转变为碳酸铅具有两个方面的优点:(1) 碳酸铅代替硫酸铅,物理量减小且容易进行后处理,使得进炉的铅原料的品质提高;(2) 含硫的污染性气体的排放量减少;铅的回收率能够得到提高,整个工艺的耗能降低。

这种方法的缺点:由于预脱硫装置一般包括脱硫单元、浓缩单元、控制单元及其他辅助单元等功能单元组成。预脱硫过程会产生二次污染,包括含铅等重金属废水、噪声等。

1.2 火法冶金工艺

还原剂和铁屑、石灰石等溶剂添加到还原熔炼过程中,促进铅金属的回收,是火法处理废弃铅酸电池的主要工艺。常见的熔炼炉有卡尔多炉、BBU 炉等,具有不同的熔炼设备和熔炼工艺^[4]。

反射炉法利用铁、煤等还原剂对 PbO_2 、 PbO 、 PbSO_4 进行高温(1 100 $^\circ\text{C}$ ~1 300 $^\circ\text{C}$)还原。主要是单独处理再生料,或将再生料与原生矿料混合处理;

鼓风炉熔炼仅适合于处理团矿或块状物料,细粒物料则需先压团或烧结成块,其主要任务是使铅和锑浓缩在一种金属中,而其余所有部分均转化成渣,并得到一定数量的冰铜。

电炉熔炼废蓄电池其实质是借电流通过渣熔体(电阻体)时放出的热和电极与炉料一同形成电弧的辐射热来保持熔炼所需的温度(900 $^\circ\text{C}$ ~1 200 $^\circ\text{C}$),可通过改变电极间电压和电极浸没的深度来调节液态熔体温度。

短回转窑处理废铅蓄电池,在熔炼的过程中,窑体能以一定的速度旋转,确保反应更充分彻底。它对原料的适应性强,传热传质效率较高,但产生的渣量大,生产率不高,炉衬的寿命短。

QSL 熔炼技术是在熔池底部通入氧气,使熔炼炉中的含铅物料和硫化物与加入的溶剂之间产生强烈的搅动,粗铅的产率有一定程度的提高,残渣含铅率低,铅回收率达到 98%。但是生产过程

会产生一定的残渣、烟尘、含重金属酸性废水等。

火法冶金熔炼技术不仅能够适应复杂的铅原料,而且在大处理量的同时能够保持较高的生产效率;但是火法熔炼由于在高温下进行,必然会消耗大量的原料、辅助燃料等;熔炼过程中不免会产生合金渣、烟气(重金属、烟尘)、噪声等,会对环境造成二次污染。

1.3 湿法冶金工艺

湿法冶金技术就是将铅泥在酸碱介质的水溶液中溶解,经化学反应生成沉淀,主要是铅及其化合物。这种冶炼工艺操作简单,环境友好,能够产生较高的经济效益。

湿法炼铅工艺常用的有:饱和氯化钠溶液氯化铁氧化浸出法、氯气氧化浸出法、氯化铁浸出电解法、碳酸转化电解法以及硅氟酸氧化浸出法等。

CX-EW^[5]工艺先将原铅膏碳酸化脱硫处理,然后加入还原剂将高价态的铅氧化物还原成低价态的金属氧化物,最后在电解液 H_2SiF_6 或者 HBF_4 中发生电解反应,所得的铅的纯度能达到 99.99%。CX-EWS^[6]工艺利用生物技术将硫酸盐还原成硫化物,然后利用氟硼酸氯化铁将生成的 PbS 进行氧化,使硫以固态形式浸出,最后经过电沉积获得高纯度的铅;减少了化学药剂的使用,节约了工艺成本,获得更高的经济效益。

湿法的优点是:处理成本低,处理量大,生产效率高,回收铅纯度高,回收过程还可获得其他贵重金属等。缺点是:由于湿法冶炼整个过程是在水介质中进行的,过程中各种化学药剂的添加以及废气吸收单元产生废水,都可能会造成二次污染。

1.4 固相电解还原工艺

采用电解还原使溶解在电解质中的高价态铅离子在电解池的阴极上获得电子,进而还原生产高纯度的铅金属;然后将其融化重新铸锭,得到规格一致的铅。该工艺在实际的废弃铅酸电池铅回收应用中,不仅比冶炼铅矿的成本低,而且具有高达 95% 以上的回收率和 99.95% 以上的纯度^[7]。

陆克源^[8]等人采用不锈钢作为电解池的电极,改进了固相电解还原工艺过程,能够在氢氧化钠电解液中直接对铅膏进行电解处理;具有较高的铅回收率,且纯度不低于 99.95%;经改进后的工艺不仅操作简单,而且没有污染产生。

这种方法的优点是:以不锈钢做阴阳极并选

用碱性介质作为电解液,增强了电极的抗腐蚀能力;采用周期性的直流电,能够获得较高的电流密度,提高了铅离子的电解还原速率。全程可实现自动化,具有非常高的生产效率。缺点是电解过程会耗费大量的电能,成本高。

1.5 干湿联合回收工艺及其运用

干湿联合回收铅的工艺,将火法冶金工艺的周期短,成本低、易分类的优势和湿法冶金工艺的高效环保的优势相结合;不仅能有效地控制火法处理过程的环境污染;而且能够将湿法冶金因工艺复杂,生产周期长造成的经济风险降到最低。

Plint 工艺^[9]由 Placid 工艺发展而来,利用廉价的石灰和铅膏作用,生成 $Pb(OH)_2$ 和 5% 含铅量的石膏残渣;然后利用硬煤在反应釜中将 $Pb(OH)_2$ 还原,得到与 Placid 工艺纯度相同的金属铅。宋剑飞等^[10]利用湿法冶炼技术将废旧铅蓄电池中的铅分离回收(黄丹),然后再经过火法处理重新铸锭(红丹);该干湿联合回收铅工艺具有良好的经济和环境效益,并得到了推广。刘辉等人^[11]在湿法冶金阶段将铅膏碳酸化处理,不仅降低了后续火法处理所需要的高温,降低了能耗;而且很大程度上减少了有害气体的排放,更加环保高效。这种方法的优点是:不仅能有效地控制火法处理过程的环境污染;而且能够将湿法冶金因工艺复杂,生产周期长造成的经济风险降到最低。同时有效地利用火法冶炼过程中产生的残渣和烟尘废气等。缺点是:工艺过程复杂,管理上存在一定难度。

2 含铅废水控制与治理技术

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是目前使用较为普遍的方法。所用沉淀剂有:石灰、烧碱、氢氧化镁、纯碱以及磷酸盐,其中氢氧化物沉淀法应用较多。

LDS 工艺(石灰中和法)^[12]是利用廉价的石灰与废水中的重金属离子作用,生成溶解度极小的金属氢氧化物,然后进行机械分离。该技术虽然操作简单,但是分离过程重金属氢氧化物的成分复杂且很难脱水,处理过的废水仍然具有很高的浊度,可能引起二次污染。HDS 工艺(高浓度泥浆法)是对 LDS 工艺底泥处理效果不理想的改进,增加了不足 1% 固含率底泥的循环工艺;使底泥显著地晶体化、大颗粒化,底泥的固含率有很大程

度的提高。该工艺实现了对现有 LDS 石灰处理系统的低成本改造,使废水的处理量提高 1~3 倍,污泥含固率提高到 20%~30%。

硫化法处理废水中的离子铅的效果较石灰中和法更好,主要是由于硫化作用形成的硫化铅具有较氢氧化铅更低的溶解度,且脱水性较好;但硫化物本身有毒,在反应过程中可能产生 H_2S 气体。且硫化药剂价格贵,货源少。

铁氧体处理重金属离子,主要是对金属离子具有夹带作用,形成不溶于酸碱的多金属的复合铁氧体,从而将废水中的重金属离子除去。该技术对含重金属废水处理效果好,处理范围广,容易固液分离,投资成本低且形成的复合铁氧体对重金属离子的束缚作用强,不会出现金属离子泄露的情况。该技术的缺点是铁氧体沉淀颗粒的形成需要有空气参与氧化,而且在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下反应增加了能耗。

2.2 电解法

电解法是处理废水重金属离子中应用较广的一种高效清洁的技术;在酸碱介质的电解液中,铅离子被阴极还原成高纯度的铅,具有较高的回收效率。但是废水中的重金属离子的浓度对电解的效率有一定的影响,较低浓度的铅离子的电位较负,会有 H^+ 还原生成氢气,减缓了铅的还原沉积速率,导致电流的利用效率低,深度处理困难等问题。

R.C.Widener^[13]等人利用网状玻碳电极作阴极电解处理含铅的酸性废水,实现阴极孔隙率和电解液流速可控的三维电解过程,能够对 50 mg/L 的低浓度的铅离子废水进行有效处理,处理后的铅离子浓度只有 0.1 mg/L。王明涌等^[14]研究超重力场强化铅电沉积的规律与机理。在超重力场环境中,析氢反应被高度抑制,铅离子的电解还原沉积加强,处理效率大大提高,减少了能耗。杨津津^[15]等研究了微电解-电絮凝耦合技术,处理含铅废水,铅的去除率达到 99.96%,具有很好的去除效果。虽然电解法在处理含铅废水中具有一定的潜力,但是存在难度较大,能耗高,还有待进一步研究。

2.3 离子交换法

离子交换法的主体是离子交换树脂,富集浓缩的对象是低浓度的重金属离子;离子交换树脂

经分离、洗脱、再生处理,将废水中的重金属离子除去。离子交换树脂对重金属离子具有较好的处理效果而且容易洗脱回收;但是交换剂的低选择性和高成本,限制了其在水处理方面的广泛应用^[16-17]。

2.4 生物吸附法

吸附法即在不改变重金属的化学形态前提下,对重金属进行吸附浓缩分离。主要利用吸附剂良好的吸附能力和稳定的化学性质吸附废水中的重金属离子,然后将吸附剂进行分离、解析、再生处理。活性炭是常用于水处理的吸附剂中对重金属离子吸附性能较好的吸附剂,但是也存在活性炭的使用成本高,吸附再生比较困难的问题。

生物法是利用生物体本身及其衍生物作为生物吸附剂,将废水中的重金属离子吸附除去。生物吸附剂具有广谱的适应性、高度的选择性和较强的再生能力等优点;另外,该方法容易操作,具有很大的应用潜力。

膜分离法在铅冶炼中的应用,需要先经过超滤系统的预处理,截留废液中较大的颗粒;然后进入纳滤系统,对重金属离子进行富集。纳滤对于重金属离子的截留效率能够达到100%,在分离过程中没有物质发生相变,设备操作简单且节能环保。

总之,吸附法对废水中重金属的去除具有很好的效果,但能否保证吸附剂化学性质的稳定和好的吸附能力是该法能否运用的关键。生物法对生物及其衍生物的培养条件提出了要求,反应条件的控制对废水处理具有重要作用。膜分离法由于在分离过程中没有物质发生相变,对重金属离子的截留效果好,设备操作简单且节能环保,说明它的研究具有巨大的发展前景和研究价值。

3 结论

近年来,铅蓄电池工业的发展保持着持续增长的趋势,因此,只有从生产源头、回收过程等方面提高铅的再生效率,防止铅的二次污染。发展高效环保的清洁处理技术,为铅资源的可持续利用提供保障,降低了原生铅资源对铅蓄电池行业发

展的限制,实现了循环经济的更好发展。膜分离方法在废旧废蓄电池中重金属铅的处理有独特的优势,未来有望成为铅蓄电池回收和处理的核心理技术。

参考文献

- [1] HE Xiao-cai(和晓才) 废铅蓄电池的 A 处理[J].Yunnan Metallurgy(云南冶金), 2002, 31(2): 38-401
- [2] Liu J, Huang Z, Xu M, et al. Study on the desulfuration and reduction from paste mud of waste lead storage batteries by hydrometallurgy[J].Inorganic Chemicals Industry, 2004, 36: 47-49.
- [3] Sonmez MS, Kumar RV. Leaching of waste battery paste components.Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 82-86.
- [4] 侯慧芬. 从废铅酸蓄电池中回收有价金属 [J]. 上海有色金属, 2001, 22(4): 181-186.
- [5] Weijma J, de Hoop K, Bosma W, et al. Biological conversion of anglesite (PbSO₄) and lead waste from spent car batteries to galena (PbS) [J]. Biotechnol Progress, 2002, 18(4): 770-775.
- [6] 陈维平, 龚建森, 黎七中. Fe²⁺还原废蓄电池泥渣中 PbO₂ 的试验研[J]. 湖南大学学报, 1995, 22(6): 53-58.
- [7] 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.
- [8] 王顺义, 高书霞. 废旧电池的回收利用与环境保护[J]. 再生资源研究, 2003, (6): 20-24.
- [9] 陆克源. 固相电解法——一种再生铅的新技术 [J]. 有色金属再生与利用, 2005, (12): 16-17.
- [10] 宋剑飞, 李立清, 李丹. 用废铅蓄电池制备黄丹和红丹 [J]. 化工环保, 2004, 24(1): 52-551
- [11] 刘辉, 银星宇, 覃文庆, et al. 铅膏碳酸盐转化过程的研究[J]. 湿法冶金, 2005, 24(3): 146-148.
- [12] 傅欣, 贡佩芸, 傅毅诚. 废铅蓄电池的综合回收利用研究[J]. 再生资源研究, 2007, 4: 25-27.
- [13] Widner R C, Sousa M F B, Bertazzoli R. Electrolytic removal of lead using a flow-through cell with a reticulated vitreous carbon cathode[J]. Appl. Electrochem, 1998, 28(2): 201-207.
- [14] 王明涌, 王志, 郭占成. 超重力场强化铅电沉积的规律与机理 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(5): 883-889.
- [15] 杨津津. 微电解-电絮凝耦合技术处理含重金属铅锌冶炼废水的研究. 硕士论文, 2013, 05: 01.
- [16] 王代芝, 郑美洁. 改性沸石处理含铅废水的试验研究[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(2): 159-164.
- [17] 李小娜. 废啤酒酵母对水中铅、锌、镉的生物吸附研究[M]. 2012, 05: 01.