



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109763143 A

(43)申请公布日 2019.05.17

(21)申请号 201910056433.1

(22)申请日 2019.01.22

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72)发明人 吴旭 袁笃 刘佳宁 李朝阳
谢梦茹 王梨 吕航 王路阳

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 曹葆青 李智

(51)Int.Cl.

G25C 1/18(2006.01)

G25D 7/00(2006.01)

G25D 9/06(2006.01)

H01M 10/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种废铅酸电池的资源化回收处理方法

(57)摘要

本发明属于废铅酸电池资源化回收处理领域,更具体地,涉及一种废铅酸电池的资源化回收处理方法。本发明将废铅酸电池通过全程不产生多余低价值副产物的创新湿法工艺处理成为高纯度甲基磺酸铅,并以此甲基磺酸铅作为电解质进行电解,阴极得到高纯度精铅,阳极得到具有高附加值的钛基二氧化铅涂层电极。本发明通过将创新湿法铅回收工艺与二氧化铅电极制备工艺相结合,减少无用副产物生成的同时提高了回收产物的附加值。在过程更加环保的同时从一定程度上解决了湿法回收的高耗能带来的高成本问题,在减少污染的同时也具有相当的市场前景。



1. 一种废铅酸电池的资源化回收处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将废铅酸电池与硫酸溶液和过氧化氢溶液混合,充分反应,固液分离得到固相和液相,固相为硫酸铅,液相中含有硫酸和过氧化氢;

(2) 将步骤(1)得到的硫酸铅与氢氧化钠溶液混合反应后固液分离得到固相和液相,固相为氢氧化铅,液相为硫酸钠溶液;

(3) 使用甲基磺酸浸取步骤(2)获得的氢氧化铅,得到甲基磺酸铅水溶液;

(4) 对步骤(3)获得的甲基磺酸铅水溶液进行电沉积,阳极得到钛基二氧化铅涂层电极,阴极得到单质铅。

2. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(1)还包括:对所述液相使用铂片作为催化剂,加热诱导液相中过氧化氢分解,使得该液相中仅含有硫酸溶液。

3. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)还包括:对所述液相硫酸钠溶液通过隔膜电解的方法将其转化为硫酸和氢氧化钠。

4. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(1)所述硫酸溶液的浓度为1~3mol/L,其中硫酸与所述废铅酸电池中铅元素的摩尔比为1~1.5:1;所述过氧化氢溶液的浓度为0.8~1.5mol/L,所述过氧化氢与所述废铅酸电池中铅元素的摩尔比为0.4~0.8:1。

5. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)所述氢氧化钠溶液的浓度为0.01~1mol/L,该氢氧化钠与所述硫酸铅摩尔量之比为2.5~3:1。

6. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(3)甲基磺酸浸取氢氧化铅的过程中,所述甲基磺酸与氢氧化铅的摩尔比为2.2:1~3:1,浸取温度为50℃~70℃,所述甲基磺酸水溶液的浓度为2.2mol/L~2.5mol/L。

7. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(4)所述电沉积的条件为:先以阳极电流密度为10~20mA/cm²,电沉积温度为10~25℃,电极间距为1.5cm~2cm,电沉积液组成为浓度保持在0.8~1.2mol/L的所述甲基磺酸铅水溶液进行20min~30min电沉积;再以阳极电流密度为40mA/cm²~60mA/cm²,电沉积温度为60~80℃,电极间距为1.5cm,电沉积液组成为浓度保持在0.8~1.2mol/L的所述甲基磺酸铅水溶液电沉积2~3h。

8. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(4)所述电沉积使用表面涂覆锡铈氧化物的钛材料作为阳极,所述阳极具体通过如下方法获得:先于草酸水溶液中加热蚀刻去除整个钛材料表层的二氧化钛钝化层,再用热分解的方法在钛材料所有需要后续进行电镀二氧化铅的表面位置涂敷锡铈氧化物,采用石墨片、铜片、钛片、不锈钢片或铂片作为阴极。

9. 如权利要求3所述的处理方法,其特征在于,所述隔膜电解使用的隔膜为Nafion212全氟磺酸阳离子交换膜,电解条件控制在温度范围为30℃~60℃,电流密度范围为30mA/cm²~60mA/cm²。

一种废铅酸电池的资源化回收处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于废铅酸电池资源化回收处理领域,更具体地,涉及一种废铅酸电池的资源化回收处理方法。

背景技术

[0002] 相较传统的火法冶炼回收铅技术而言,湿法回收废铅酸电池由于其反应条件温和、排放污染物少、铅回收率高等特点被视为一种环境友好型的铅回收技术,但由于其在实际应用过程中依然存在的一些不足,成为了其大量应用于铅回收产业的掣肘。中国专利(申请号201110293590.8)指出,湿法铅回收技术主要存在以下问题:

[0003] 1、预氧化还原反应过程耗时较长,同时消耗大量Pb、Fe和SO₂等还原剂和硫酸,不仅增加了该步骤的成本,而且也增加了后续的碱性脱硫的处理成本;

[0004] 2、电耗相对较高,电解过程的电解槽压为2.7-3.2V,每吨铅的能耗一般约为700-950KWh;

[0005] 3、预氧化还原过程和电解废液中残留有较高浓度的铅离子,这不仅对设备有较大的腐蚀性,而且对环境的毒害较大;

[0006] 4、阳极在电解过程中伴随析出大量的二氧化铅副产物,降低了铅的回收效率,并导致二次还原处理负荷很大。

[0007] 总体来讲,湿法铅回收所面临的问题可以分为收益低(主要由高昂的处理成本所导致)、部分副产物几乎无利用价值且可能形成污染两个方面。近年有许多专利以及相关研究针对部分问题对湿法铅回收过程做出了改进,但很少有专利技术能将它们同时解决。在此之中,副产物二氧化铅的产生是一个受到广泛关注的现象。传统的湿法铅回收工艺过程通常将废铅酸电池通过化学反应转化为铅的二价水溶液,再通过电解手段将二价铅离子转化为精铅与二氧化铅。通常湿法过程中得到的二氧化铅被视为价值不高的副产物或作为影响铅回收产率的中间产物被进行处理:中国专利(申请号201680041675.8)用还原剂将二氧化铅还原以形成一氧化铅,一氧化铅与铅离子溶液合并形成组合铅离子溶液,从而实现不积累二氧化铅的连续工艺。中国专利(申请号201110293590.8)利用阳离子膜的选择性透过原理,防止电解过程中阳极处生成副产物二氧化铅,而转为生成工业上有用的副产物氧气。中国专利(CN 101831668A)将电沉积过程中阳极所得致密 α -PbO₂磨细后直接用作铅酸蓄电池正极原料或添加剂。这些技术方案有些增加了成本、延长了工序、容易导致二次污染,有些则没有将二氧化铅的价值最大化。

发明内容

[0008] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种废铅酸电池的资源化回收处理方法,其通过将废铅酸电池先进行湿法处理转化为甲基磺酸铅溶液,然后将该溶液作为电解质进行电解,阴极得到高纯度精铅,阳极得到具有高附加值的钛基二氧化铅涂层电极。本发明通过将创新湿法铅回收工艺与二氧化铅电极制备工艺相结合,减少无用副产

物生成的同时提高了回收产物的附加值,由此解决现有技术废铅酸电池回收处理过程中产生成本高、工序长、容易导致二次污染,且没有将二氧化铅的价值最大化的技术问题。

[0009] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种废铅酸电池的资源化回收处理方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 将废铅酸电池与硫酸溶液和过氧化氢溶液混合,充分反应,固液分离得到固相和液相,固相为硫酸铅,液相中含有硫酸和过氧化氢;

[0011] (2) 将步骤(1)得到的硫酸铅与氢氧化钠溶液混合反应后固液分离得到固相和液相,固相为氢氧化铅,液相为硫酸钠溶液;

[0012] (3) 使用甲基磺酸浸取步骤(2)获得的氢氧化铅,得到甲基磺酸铅水溶液;

[0013] (4) 对步骤(3)获得的甲基磺酸铅水溶液进行电沉积,阳极得到钛基二氧化铅涂层电极,阴极得到单质铅。

[0014] 优选地,步骤(1)还包括:对所述液相使用铂片作为催化剂,加热诱导液相中过氧化氢分解,使得该液相中仅含有硫酸溶液。

[0015] 优选地,步骤(2)还包括:对所述液相硫酸钠溶液通过隔膜电解的方法将其转化为硫酸和氢氧化钠。

[0016] 优选地,步骤(1)所述硫酸溶液的浓度为 $1\sim 3\text{mol/L}$,其中硫酸与所述废铅酸电池中铅元素的摩尔比为 $1\sim 1.5:1$;所述过氧化氢溶液的浓度为 $0.8\sim 1.5\text{mol/L}$,所述过氧化氢与所述废铅酸电池中铅元素的摩尔比为 $0.4\sim 0.8:1$ 。

[0017] 优选地,步骤(2)所述氢氧化钠溶液的浓度为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$,该氢氧化钠与所述硫酸铅摩尔量之比为 $2.5\sim 3:1$ 。

[0018] 优选地,步骤(3)甲基磺酸浸取氢氧化铅的过程中,所述甲基磺酸与氢氧化铅的摩尔比为 $2.2:1\sim 3:1$,浸取温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$,所述甲基磺酸水溶液的浓度为 $2.2\text{mol/L}\sim 2.5\text{mol/L}$ 。

[0019] 优选地,步骤(4)所述电沉积的条件为:先以阳极电流密度为 $10\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$,电沉积温度为 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$,电极间距为 $1.5\text{cm}\sim 2\text{cm}$,电沉积液组成为浓度保持在 $0.8\sim 1.2\text{mol/L}$ 的所述甲基磺酸铅水溶液进行 $20\text{min}\sim 30\text{min}$ 电沉积;再以阳极电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2\sim 60\text{mA}/\text{cm}^2$,电沉积温度为 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$,电极间距为 1.5cm ,电沉积液组成为浓度保持在 $0.8\sim 1.2\text{mol/L}$ 的所述甲基磺酸铅水溶液电沉积 $2\sim 3\text{h}$ 。

[0020] 优选地,步骤(4)所述电沉积使用表面涂覆锡铈氧化物的钛材料作为阳极,所述阳极具体通过如下方法获得:先于草酸水溶液中加热蚀刻去除整个钛材料表层的二氧化钛钝化层,再用热分解的方法在钛材料所有需要后续进行电镀二氧化铅的表面位置涂敷锡铈氧化物,采用石墨片、铜片、钛片、不锈钢片或铂片作为阴极。

[0021] 优选地,所述隔膜电解使用的隔膜为Nafion212全氟磺酸阳离子交换膜,电解条件控制在温度范围为 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,电流密度范围为 $30\text{mA}/\text{cm}^2\sim 60\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0022] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果:

[0023] (1) 本发明是一种环境友好型的铅回收技术,回收过程中的各部分产物都可以被重新利用,几乎不产生污染,同时产生高附加值。相对其他的湿法铅回收技术而言,本发明同时解决了产生污染、部分产物附加值不高、收益低这三个主要问题。特别是就收益而言,

由于本发明除精铅以外的产物(硫酸、氢氧化钠以及钛基二氧化铅涂层电极)同样可以创造大量的附加值,这就能从一定程度解决湿法回收铅的高成本问题,从而使湿法回收铅这一类相对而言更加环保的回收技术能够得到更加广泛的应用。

[0024] (2) 本发明通过将废铅酸电池先进行湿法处理转化为甲基磺酸铅溶液,然后将该溶液作为电解质进行电解,阴极得到高纯度精铅,阳极得到具有高附加值的钛基二氧化铅涂层电极。通过控制电沉积的条件以及甲基磺酸铅的浓度等工艺参数,获得了结合力较好的二氧化铅涂层。

[0025] (3) 本发明废铅酸电池的回收处理方法可以在实验室和工厂内进行;在实验室内进行,便于对产品的检验与测试。在工厂内进行,可大批量生产,提高生产效率,降低生产成本。

[0026] (4) 采用本发明废铅酸电池的资源化回收处理方法获得的钛基二氧化铅涂层电极可用作电催化污水、电解污泥脱水或电沉积回收铜过程中的阳极,实验证明其工作性能良好。

附图说明

[0027] 图1是本发明废铅酸电池的资源化回收处理方法流程示意图;

[0028] 图2为实施例1回收铅制备的二氧化铅电极中该 α -二氧化铅中间层的电子显微镜图;

[0029] 图3为实施例1回收铅制备的二氧化铅电极中 β -二氧化铅表层的电子显微镜图;

[0030] 图4为实施例1回收铅制备的二氧化铅电极中二氧化铅层的X射线衍射图;

[0031] 图5为实施例1回收铅制备的二氧化铅电极与商业电极用于H酸催化降解过程中H酸去除率比较图。

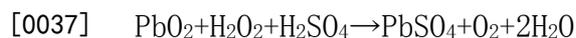
具体实施方式

[0032] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0033] 本发明提供一种废铅酸电池的资源化回收处理方法,如图1所示,包括如下步骤:

[0034] (1) 将废铅酸电池与硫酸溶液和过氧化氢溶液混合,充分反应,固液分离得到固相和液相,固相为硫酸铅,液相中含有硫酸和过氧化氢。

[0035] 发生反应的化学方程式分别为:



[0038] 一些实施例中,步骤(1)所述硫酸溶液的浓度为1~3mol/L,其中硫酸与所述废铅酸电池中铅元素的摩尔比为1~1.5:1;所述过氧化氢溶液的浓度为0.8~1.5mol/L,所述过氧化氢与所述废铅酸电池中铅元素的摩尔比为0.4~0.8:1。

[0039] (2) 将步骤(1)得到的硫酸铅与氢氧化钠溶液混合反应后固液分离得到固相和液

相,固相为氢氧化铅,液相为硫酸钠溶液。

[0040] 一些实施例中,步骤(2)所述氢氧化钠溶液的浓度为0.01~1mol/L,该氢氧化钠与所述硫酸铅摩尔量之比为2.5~3:1。加入氢氧化钠后加水调整至固液比1:8~1:10左右,后用硫酸调pH至8左右。

[0041] (3)使用甲基磺酸浸取步骤(2)获得的氢氧化铅,得到甲基磺酸铅水溶液。

[0042] 采用甲基磺酸浸取氢氧化铅,得到甲基磺酸铅的水溶液,然后对该溶液进行电解,选择甲基磺酸根的目的是可以循环回用且循环过程中无不利于环境的化合物释放。同时甲基磺酸作为有机强酸,无毒且在自然界中可以降解,是一种环境友好型的反应剂。

[0043] 一些实施例中,步骤(3)甲基磺酸浸取氢氧化铅的过程中,所述甲基磺酸与氢氧化铅的摩尔比为2.2:1~3:1,浸取温度为50℃~70℃,所述甲基磺酸水溶液的浓度为2.2mol/L~2.5mol/L。

[0044] (4)对步骤(3)获得的甲基磺酸铅水溶液进行电沉积,阳极得到钛基二氧化铅涂层电极,阴极得到单质铅。

[0045] 一些实施例中,步骤(4)所述电沉积的条件为:先以阳极电流密度为10~20mA/cm²,电沉积温度为10~25℃,电极间距为1.5cm~2cm,电沉积液组成为浓度保持在0.8~1.2mol/L的所述甲基磺酸铅水溶液,进行20min~30min的电沉积,以获得α-二氧化铅中间层;再以阳极电流密度为40mA/cm²~60mA/cm²,电沉积温度为60~80℃,电极间距为1.5cm,电沉积液组成为浓度保持在0.8~1.2mol/L的所述甲基磺酸铅水溶液电沉积2~3h,以获得β-二氧化铅表层。

[0046] 阴极材料选用石墨片、铜片、钛片、不锈钢片或铂片,电沉积条件温度与阳极相同,电流密度通过控制阴极电极面积控制在10mA/cm²~200mA/cm²,通过选用特制材料基底、控制浸取方式、铅离子浓度、电沉积温度与电流密度调控阳极沉积,使获得的二氧化铅涂层区别于传统电解铅回收工艺中通常会形成的二氧化铅阳极泥,具有良好的附着力与致密程度,同时可以准确控制二氧化铅涂层的微观形貌与晶型结构使得其作为电催化降解有机污染物过程的阳极时具有与商业电极相近的降解能力。

[0047] 一些实施例中,步骤(4)使用表面涂覆锡铈氧化物的钛材料作为阳极,所述钛材料先于草酸水溶液中加热蚀刻去除整个钛材料表层的二氧化钛钝化层,再用热分解的方法在钛材料所有需要后续进行电镀二氧化铅的表面位置涂敷锡铈氧化物,阴极材料采用石墨片、铜片、钛片、不锈钢片或铂片。

[0048] 本发明将二氧化铅做成高质量电极涂层,考虑的两点最重要指标参数:1、催化活性(主要由二氧化铅的晶型结构决定);2、使用寿命(主要由二氧化铅在基底上的结合力与二氧化铅层本身的致密程度决定)。本发明通过控制沉积条件温度、电流密度和电解液的组成成分(比如电解液中铅离子的浓度,电解液中甲基磺酸根的浓度,电解液的pH以及电解液中是否存在其他杂质离子)来获得具有优异催化活性和使用寿命的二氧化铅电极涂层。

[0049] 电解回收铅工业中,温度与电流密度的控制服务于单质铅的沉积而没有考虑到二氧化铅。许多回收铅过程的铅电解液在电解过程中铅在水中的浓度随着时间进程一直降低到零,而本发明要求的电解液浓度需要维持在一个稳定的状态,以持续获得质量均一的二氧化铅。同时本发明中使用的电解质甲基磺酸铅是用铅膏处理得到的氢氧化铅以甲基磺酸浸取而成,研究表明浸取过程中(温度等)条件会决定铅在甲基磺酸中的饱和溶解度,进而

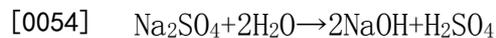
在溶解同等铅离子浓度时影响溶液中甲基磺酸的所需用量,而实验发现甲基磺酸的量也是影响二氧化铅结合力指标的关键因素。电镀行业使用的甲基磺酸铅是现成的工业级纯度,而本发明的甲基磺酸铅是回收材料浸取得到,需要克服杂质、铅与甲基磺酸摩尔比等若干问题。

[0050] 除此以外,阳极选用涂敷锡铈氧化物做底层的钛基底做底层也是本发明得到高质量二氧化铅的一项重要因素,锡铈氧化物做底层有利于增加二氧化铅层与钛基底结合力,而常规回收铅使用的阳极石墨、钛、钢网等,得到的二氧化铅常为易脱落的阳极泥。

[0051] (5) 对步骤(1)所述液相使用铂片作为催化剂,加热诱导液相中过氧化氢分解,使得该也相中仅含有硫酸溶液;

[0052] (6) 对步骤(2)所述的液相硫酸钠溶液通过隔膜电解的方法将其转化为硫酸和氢氧化钠。

[0053] 一些实施例中,步骤(6)所述隔膜电解使用的离子交换膜优选为Nafion212全氟磺酸阳离子交换膜,电解条件控制在温度范围为 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,电流密度范围为 $30\text{mA}/\text{cm}^2\sim 60\text{mA}/\text{cm}^2$ 。隔膜电解的化学反应方程式为



[0055] 按照本发明上述方法处理废铅酸电池获得的钛基二氧化铅涂层电极,可用作电催化污水、电解污泥脱水或电沉积回收铜过程中的阳极。作为电极涂层,二氧化铅是一种性能优良的材料,将回收过程中产生的二氧化铅能直接作为电极涂层材料进行应用,将具有极高的附加值,而从二氧化铅涂层电极中所创造的价值也可以反过来补贴湿法处理所投入的高昂成本,从而提高湿法回收铅全过程的收益,使这种环境友好型的铅资源回收技术更易被产业界所接受。

[0056] 本发明将废铅酸电池通过全程不产生多余低价值副产物的创新湿法工艺处理成为高纯度甲基磺酸铅,并以此甲基磺酸铅作为电解质进行电解,阴极得到高纯度精铅,阳极得到具有高附加值的钛基二氧化铅涂层电极。本发明通过将创新湿法铅回收工艺与二氧化铅电极制备工艺相结合,减少无用副产物生成的同时提高了回收产物的附加值。在过程更加环保的同时从一定程度上解决了湿法回收的高耗能带来的高成本问题,在减少污染的同时也具有相当的市场前景。

[0057] 以下为实施例:

[0058] 实施例1:

[0059] 取100g从废铅酸电池上得到的铅膏,向其中先后加入250mL浓度为 $2\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸(其中含硫酸亚锡 0.001mol)以及100mL浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的过氧化氢水溶液定容成1000ml水溶液,于搅拌的条件下浸取1h。固液分离后向滤渣中加入2L浓度为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液,用硫酸调节PH至8左右,于搅拌的条件下浸取1h,过滤分离后,向白色沉淀加入400mL浓度为 2.1mol 的甲基磺酸在操作温度为 60°C 的条件下不断搅拌,到白色沉淀完全溶解后再通过浓度调整得到 $1\text{mol}/\text{L}$ 的甲基磺酸铅,该甲基磺酸铅用于下一阶同时制备钛基二氧化铅电极与精铅的过程中做电解质。另取尺寸为 $20 \times 45 \times 0.5\text{mm}$ 的钛片在200mL质量分数为10%的草酸溶液中蚀刻2h,加热板温度设置为 140°C ,蚀刻结束后置于正丁醇中备用。从正丁醇中取出钛基底后使用涂覆液在钛基底上刷涂底层,其中涂覆液按175mL正丁醇、75mL浓盐酸、58.9g五水四氯化锡以及9.575g三氯化铈的比例配制成250mL的混合溶液,每次刷涂用毛刷

蘸取混合溶液后将基底完全涂敷。按此方法重复刷涂底层4次,每次刷涂之后先于红外灯下120℃烘干,再于马弗炉中以500℃焙烧10min,最后一次在马弗炉中改为500℃的条件下焙烧1h。以该过程处理过的钛基底作为电解过程的阳极,铜片作为阴极,利用所述的甲基磺酸铅作为电解质进行电解,分别在阳极和阴极上沉积二氧化铅涂层与精铅。具体的沉积条件为:电解质配方:1mol/L的甲基磺酸铅,先以电流密度为20mA/cm²,电沉积温度为25℃,电极间距为1.5cm的条件沉积半小时,后以电流密度为50mA/cm²,电沉积温度为50℃,电极间距为1.5cm的条件沉积两小时。

[0060] 取第二次固液分离得到的硫酸钠滤液,进行隔膜电解,滤膜使用Nafion212全氟磺酸阳离子交换膜,阳极为DSA惰性钛网,阴极为灰铸铁片,以饱和硫酸钠为阳极液,氢氧化钠溶液为阴极液,控制温度于电沉积温度为60~80℃之间,电流密度在30mA/cm²~200mA/cm²之间,电解时间两小时。分别在阳极和阴极得到硫酸和氢氧化钠,氢氧化钠进行回用,硫酸部分回用,部分作为产物出售。

[0061] 以阳极电流密度为10~20mA/cm²,电沉积温度为10~25℃,电极间距为1.5cm~2cm,电沉积液组成为浓度保持在0.8~1.2mol/L的所述甲基磺酸铅水溶液进行20min~30min电沉积的过程得到的是α-二氧化铅中间层;再以阳极电流密度为40mA/cm²~60mA/cm²,电沉积温度为60~80℃,电极间距为1.5cm,电沉积液组成为浓度保持在0.8~1.2mol/L的所述甲基磺酸铅水溶液电沉积2~3h则是在α-二氧化铅中间层上沉积出的β-二氧化铅表层。α-二氧化铅中间层作用是在钛基底的锡铈氧化物底层与β-二氧化铅表层之间起到连接的作用,进而提高β-二氧化铅表层在基底上的结合力。β-二氧化铅表层则是决定电极电催化性能的材料。

[0062] 该实施例得到的二氧化铅的涂层其晶体结构如图2至图4所示,图2为该α-二氧化铅中间层的电子显微镜图,图3为β-二氧化铅表层的电子显微镜图,图4为二氧化铅层的X射线衍射图。可以看出,相比于传统湿法铅回收过程中电解之后阳极常出现的二氧化铅阳极泥,本实例中得到的二氧化铅涂层具有致密、完整、连续的外形结构,同时可以根据反应条件精确的控制得到所需要的微观形貌与晶型结构,使其能够作为具有实用价值的二氧化铅阳极涂层。

[0063] 将该阳极得到的含有二氧化铅涂层的钛基电极用作H酸电催化降解处理,具体方法为:以5mA/cm²的电流密度在100cm²的回收铅制备电极与商业电极上分别电解浓度为500mg/L的H酸溶液1L,通过定时使用分光光度计测定样品吸光度以确定去除率,实验结果如图5所示,可以看出在32小时的电催化降解处理过程中,回收铅制备电极与商业电极性能接近。

[0064] 通过恒电压电解污泥脱水实验发现,回收铅制备二氧化铅电极能够在一定电压范围内在10分钟内将市政污泥的含水率从80%~85%降到60%以下。

[0065] 实施例2

[0066] 取800g从废铅酸电池上得到的铅膏,向其中先后加入200mL浓度为2mol/L的硫酸(其中含硫酸亚锡0.01mol)以及800mL浓度为1mol/L的过氧化氢水溶液定容成8000ml水溶液,于搅拌的条件下浸取1h。固液分离后向滤渣中加入8L浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液,用硫酸调节PH至8左右,于搅拌的条件下浸取1h,过滤分离后,向白色沉淀加入3L浓度为2.2mol的甲基磺酸在操作温度为60℃的条件下不断搅拌,到白色沉淀完全溶解后再通过浓

度调整得到1mol/L的甲基磺酸铅,该甲基磺酸铅用于下一阶同时制备钛基二氧化铅电极与精铅的过程中做电解质。另取尺寸为100×100×1mm的钛网在1500mL质量分数为10%的草酸溶液中蚀刻2h,加热板温度设置为190℃,蚀刻结束后置于正丁醇中备用。从正丁醇中取出钛基底后使用涂覆液在钛基底上刷涂底层,其中涂覆液按175mL正丁醇、75mL浓盐酸、58.9g五水四氯化锡以及9.575g三氯化铋的比例配制成250mL的混合溶液,每次刷涂用毛刷蘸取混合溶液后将基底完全涂敷。按此方法重复刷涂底层5次,每次刷涂之后先于红外灯下120℃烘干,再于马弗炉中以500℃焙烧10min,最后一次在马弗炉中改为500℃的条件下焙烧1h。以该过程处理过的钛基底作为电解过程的阳极,铜片作为阴极,利用所述甲基磺酸铅作为电解质进行电解,分别在阳极和阴极上沉积二氧化铅涂层与精铅。具体的沉积条件为:电解质配方:1mol/L的甲基磺酸铅,先以电流密度为20mA/cm²,电沉积温度为20℃,电极间距为1.5cm的条件沉积半小时,后以电流密度为50mA/cm²,电沉积温度为50℃,电极间距为1.5cm的条件沉积两个半小时。

[0067] 取第二次固液分离得到的硫酸钠滤液,进行隔膜电解,滤膜使用Nafion212全氟磺酸阳离子交换膜,阳极为DSA惰性钛网,阴极为灰铸铁片,以饱和硫酸钠为阳极液,氢氧化钠溶液为阴极液,控制温度于电沉积温度为60~80℃之间,电流密度在30mA/cm²~200mA/cm²之间,电解时间两小时。分别在阳极和阴极得到硫酸和氢氧化钠,氢氧化钠进行回用,硫酸部分回用,部分作为产物出售。

[0068] 对比例1

[0069] 其他条件同实施例1,不同的是浸取氢氧化铅使用的甲基磺酸铅浓度为4mol/L,实验中观察到在电沉积刚开始的一段时间内阳极表面有许多气泡析出。最终得到的镀层结合力较实施例1较差,推测在本对比例中二氧化铅在钛基体表面沉积过程中由于析氧副反应较为剧烈,导致析出的氧气泡影响二氧化铅的早期成核的早期成核过程,从而导致二氧化铅与基底之间结合力低下。

[0070] 传统二氧化铅电极制备工艺制备的二氧化铅需要沉积 α 、 β 两种晶形结构的二氧化铅, α 二氧化铅作为底层, β 二氧化铅作为表层。在通常的研究中,这两种晶型的二氧化铅需要在不同的沉积条件(温度、电流密度、PH等)下制备。其中pH是二者沉积条件的一个主要不同点,即 α 二氧化铅一般倾向于在碱性镀液中生长, β 二氧化铅一般倾向于在酸性镀液中生长,这使得一般的二氧化铅电极制备分别使用不同的电解液沉积两种不同晶形结构的二氧化铅(如中国专利CN 108217852A,使用镀液配方含氢氧化钠与氧化铅的电解液沉积 α 二氧化铅层,使用镀液配方含硝酸铅的电解液沉积 β 二氧化铅层)。然而本发明选择以甲基磺酸铅溶液作为镀液,可以在同一种镀液配方中仅通过改变温度与电流密度等条件分别精确控制得到两种不同的晶形结构的二氧化铅。使电解同时生成精铅与二氧化铅涂层的步骤操作条件更加简便、易控制。

[0071] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

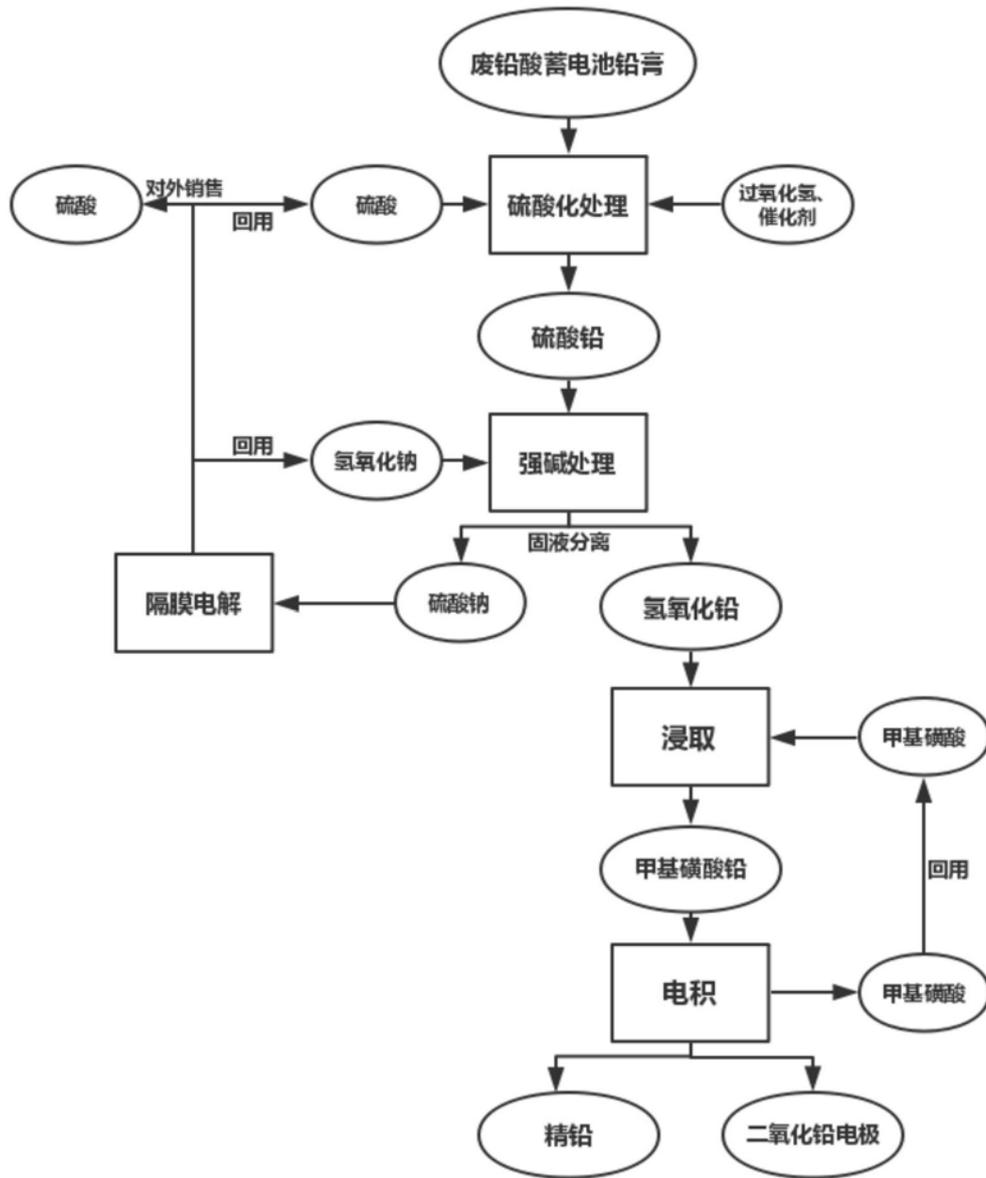


图1

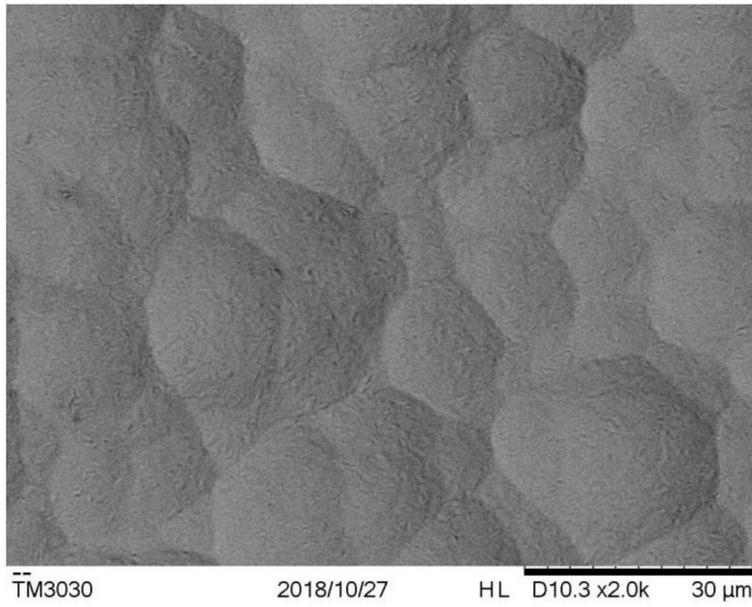


图2

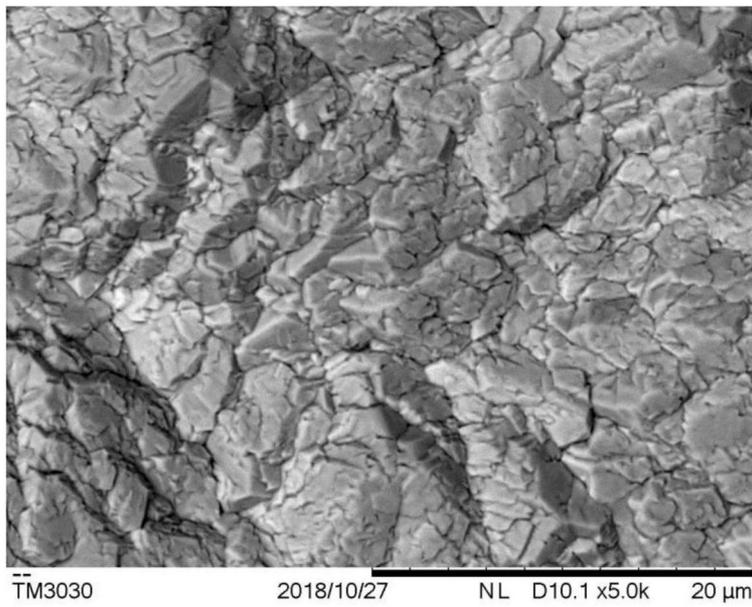


图3

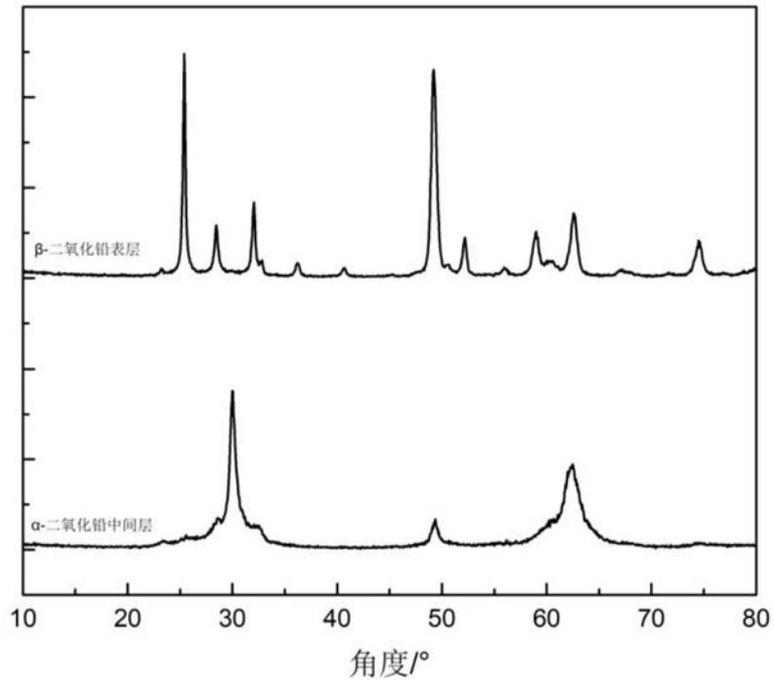


图4

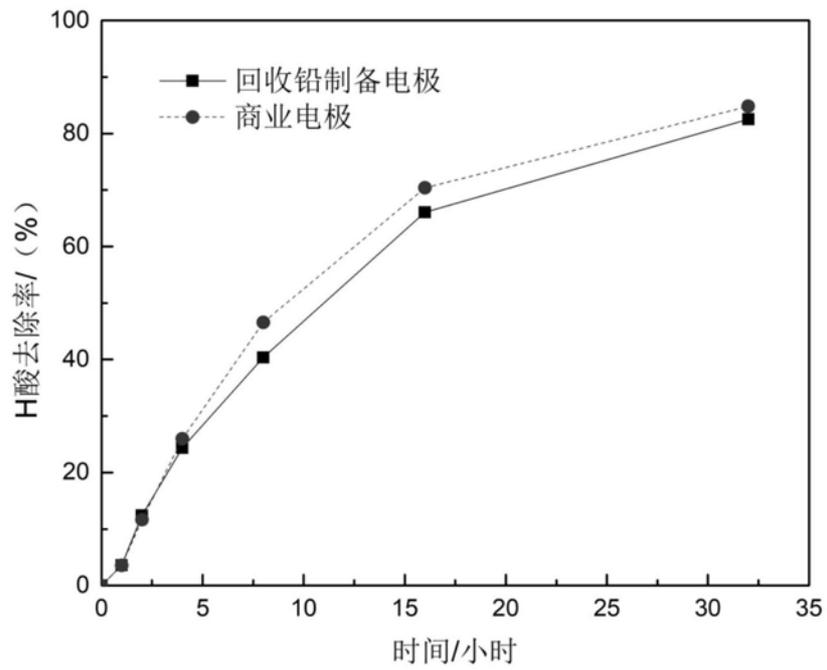


图5