

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.01.018

废铅膏湿法脱硫工艺和利用技术研究进展

赵丽娟¹, 谭哲¹, 张晓光¹, 吴广龙², 潘军青³, 吴玉锋¹, 潘德安¹

(1. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124;

2. 生态环境部对外合作与交流中心, 北京 100035;

3. 北京化工大学 化学学院, 北京 100029)

摘要:总结了近年来国内外废铅蓄电池回收的工艺特点,重点对铅膏湿法脱硫工艺及利用技术进行了综述,整体分为固-液、固-固两大脱硫技术体系,对比分析了现有技术特色与不足;从湿法预脱硫反应机理及其模型评述了湿法脱硫工艺的关键控制因素,探讨了脱硫过程中由产物层包覆引起的反应不彻底的问题;针对此问题,分析并且肯定了剪切、碰撞、研磨等机械强化方式对传质过程的促进作用,在此基础上,提出了边磨边浸出式强化脱硫的工艺发展方向。

关键词:废铅膏;湿法脱硫;回收;动力学模型;机械强化

中图分类号:TF812

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)01-0118-09

Research Progress of Wet Desulfurization Process and Utilization Technology of Waste Lead Paste

ZHAO Li-juan¹, TAN Zhe¹, ZHANG Xiao-guang¹, WU Guang-long²,
PAN Jun-qing³, WU Yu-feng¹, PAN De-an¹

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Foreign Environmental Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100035, China;

3. College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Technological characteristics of waste lead batterie recycling in recent years were briefly described from domestic and global aspect. Lead paste wet desulfurization process and utilization technology of current study were main summarized. The existing methods can be divided into solid-liquid and solid-solid desulfurization technology systems. Characteristics and shortcomings of the existing technologies were compared and analyzed. Key control factors of wet desulfurization process were reviewed from reaction mechanism and model of wet pre-desulfurization. The incomplete reaction caused by product layer coating during desulfurization process was discussed. In response to this problem, shear, collision, grinding and other mechanical strengthening methods were analyzed and confirmed due to their contribution of promoting mass transfer process. On this basis, outlook of grinding-leaching enhanced desulfurization was drawn.

Key words: waste lead paste; wet desulfurization; recovery; kinetic modeling; mechanical strengthening

收稿日期:2021-09-09

基金项目:国家重点研发计划重点专项项目(2018YFC1903603)

作者简介:赵丽娟(1997-),女,山东聊城人,硕士研究生;通信作者:潘德安(1979-),男,博士,研究员,博士生导师

金属铅拥有很强的柔软性和延展性,目前铅的用途主要是制造铅蓄电池,铅蓄电池以其电流电压平稳、安全性高、经济实用和适用行业广等优点被广泛应用于动力电池、启动电池及应急备用性电池等领域^[1]。过去十几年,由于铅蓄电池等工业的拉动,全球铅消费量迅速上升,从2004年的7 297 kt增长到2020年的11 545 kt^[2],其中80%用于铅酸蓄电池的生产^[3]。

据工信部统计^[4],2015—2019年,我国铅蓄电池市场总体呈平稳趋势,其中,2019年,我国铅蓄电池产量达到 2.02×10^8 kWh;预计2021年,我国铅蓄电池产量将达 2.21×10^8 kWh^[5]。目前,铅蓄电池被广泛应用于各类车辆、应急、备用和储能领域,占二次电源市场份额的65%左右,年递增率达8.2%^[1]。铅蓄电池的广泛使用导致每年有大量的报废铅蓄电池产生^[5]。据中国环境报公布的数据^[6],我国每年废铅蓄电池产生量近500万t,回收利用市场空间非常广阔。废铅酸蓄电池经过处理,可以作为再生铅原料回收,得到金属铅,与开采天然铅矿相比,具有良好的环境效益^[7]。据测算,每吨再生铅的环境效益为:节水235 m³、节能659 kgce、减排SO₂ 30 kg、减少固废排放128 t。急剧增加的废铅蓄电池已经成为未来全球铅生产的主要铅资源^[8]。因此,开展废铅蓄电池的清洁再生利用是国内外关注的热点。

铅膏组分复杂,主要成分为PbSO₄、PbO、PbO₂和Pb等^[9],在进行回收利用时,一方面要注重减少铅回收过程中对环境的二次污染,另一方面要关注铅资源的回收效率。

在环境保护方面,目前铅酸蓄电池回收处理过程中的三废排放已经大大降低^[10],对环境的负面影响也随之减弱。

在铅资源回收方面,以前主要是关注铅膏中金属铅的回收,回收工艺先后经历了火法、湿法及湿法—火法联合冶炼等三个阶段^[11]。火法回收铅工艺是将废铅膏在竖炉、反射炉及富氧熔池熔炼炉等冶炼炉中直接冶炼,操作简便、直接获得粗铅,但对烟气和冶炼条件控制要求较高。湿法回收主要分为固相电解工艺和电解沉积工艺^[12-13]。固相电解工艺直接将铅膏放置在盛有氢氧化钠溶液的电解槽中电解回收得到精铅^[11]。电解沉积工艺一般有三个步骤:脱硫—还原浸出—电沉积^[13]。铅膏的电解沉积工艺主要包括RSR工艺、CX-EW工艺、USBM工艺、Placid工艺、Plint工艺、碱性固液两相电解还

原技术等^[13-14]。

由于铅的下游应用主要是铅酸蓄电池,因此把废铅膏直接回收为氧化铅成为新的研究趋势。回收得到的超细氧化铅可以作为活性材料应用于阴极和阳极中,用于制造高性能铅酸电池^[15]。该工艺不仅直接满足制备铅蓄电池的原料要求,同时也减少了铅在冶炼过程中产生的环境污染问题,具有更加明显的环境经济效益。

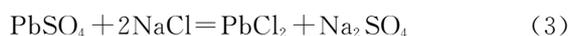
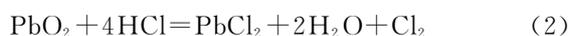
目前我国再生铅工艺基本以火法冶炼为主,其中最具有代表性的是富氧熔池熔炼和氧气低吹熔炼工艺。在熔炉中,不同形式的铅化合物被转换为铅金属,然后经过电解精炼得到精铅^[16],冶炼产生的二氧化硫烟气转化成三氧化硫后用离子液吸收制备硫酸^[16-17]。湿法回收废铅膏的工艺和技术中,废铅蓄电池预脱硫—低温熔炼技术一直是我国需要突破的清洁再生工艺路线。根据脱硫体系产物相不同,铅膏预脱硫工艺可分为固-液脱硫工艺体系和固-固脱硫工艺体系,而根据所选用的脱硫剂不同,预脱硫工艺体系又可再分为氯盐脱硫体系、有机酸脱硫体系、NaOH脱硫体系以及碳酸盐脱硫体系等。

1 固-液脱硫体系

1.1 氯盐脱硫体系

氯盐体系的脱硫原理为,硫酸铅不溶于盐酸,但能够溶于盐酸-氯化钠混合溶液^[18]。铅膏中的铅氧化物组分与盐酸反应生成PbCl₂,硫酸铅组分溶于氯化钠溶液,以配合物形式浸出,进而转化为PbCl₂^[14]。

氯盐脱硫体系的代表性工艺是Placid工艺,在HCl-NaCl体系中,将PbSO₄转化为可溶性PbCl₂进入液相^[19]。在浸出转化过程中,可以加入适量铅粉还原PbO₂得到PbCl₂,提高铅的回收率^[20-21]。进入溶液的PbCl₂在电流作用下被电解沉积,得到金属铅,整个电解过程产生的HCl可以返还至HCl-NaCl浸出体系中使用^[21]。在阴极室得到的铅平均纯度高达99.995%,铅回收率达到99.5%。Placid工艺具有物料投放少、流程短、工艺过程清洁、铅回收率高等优势。缺点是能耗高(每吨铅耗能1 300 kWh)^[20-22],浸出过程中产生的Cl₂处理不当可能会对环境造成污染。工艺流程见图1。主要反应式:



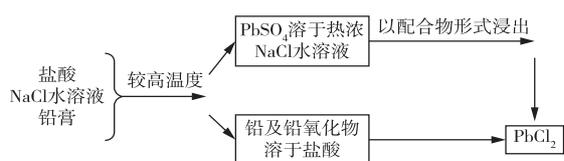


图1 氯盐脱硫工艺图
Fig. 1 Chlorine salt desulfurization process diagram

Plint 工艺与 Placid 工艺的脱硫步骤相同,两者都是将铅膏中的含铅组分进行浸出转化,得到 PbCl₂ 溶液,不同之处在于,Plint 工艺采用 Ca(OH)₂ 来沉淀 PbCl₂ 得到 Pb(OH)₂,经过还原分解等步骤再得到精铅^[23-24]:

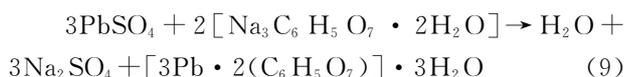
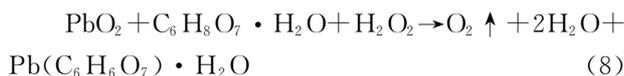
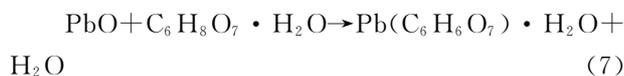


氯盐脱硫工艺的关键在于铅膏中铅元素的浸出,因此研究浸出反应速度及其控制因素尤为重要。齐美富等^[25]采用液-固多相反应的收缩核模型对 HCl-NaCl-CaCl₂ 浸出体系进行了研究,证明了该脱硫浸出体系控制条件为内扩散。研究表明,在一定条件下,应尽量提高浸出体系温度来提高铅的浸出率。

氯盐脱硫工艺得到的产物铅纯度高,不产生铅尘污染,也不产生 SO₂。存在的主要问题是操作单元多、工艺流程长、能耗高,操作过程中应避免 Cl₂ 对环境的污染。

1.2 有机酸体系脱硫

英国剑桥大学冶金系 Kumar 教授等提出了柠檬酸钠浸取铅膏得到柠檬酸铅和硫酸钠,进而通过焙烧柠檬酸铅得到回收 PbO 的工艺。柠檬酸与 PbO、PbSO₄、PbO₂ 反应转化成有机铅化合物^[26]:



柠檬酸铅经洗涤过滤后,在 300~500 °C 下低温焙烧可得到 PbO 及 Pb 超细粉体,滤液中的 Na₂SO₄ 冷却结晶作为副产品进行回收,见图 2。制得的 PbO 可以直接制备铅酸蓄电池生产,该工艺为铅蓄电池回收提供了一种更加绿色环保的回收途径。

朱新锋等^[27]研究了铅膏中各含铅组分的浸出速度,在一定条件下,PbSO₄ 浸出耗时较长,反应 8 h 转化完全,整个浸出脱硫过程符合收缩核模型。张伟等^[28]使用 NaOH 调控溶液的 pH 来缩短浸出时间,实验表明,柠檬酸铅的溶解度随着体系 pH 的升高而增大,逐渐溶解暴露的硫酸铅进一步与游离的柠檬酸根反应,促使着反应不断进行,但 pH 过高可能会对设备产生腐蚀。

杨家宽课题组对柠檬酸-柠檬酸钠脱硫工艺进行了改进,添加乙二醇作为分散剂,并使用草酸-柠檬酸钠体系浸出铅离子,在 350~450 °C 下低温焙烧得到铅和铅的氧化物,铅回收率在 98% 以上。该工艺利用草酸来代替柠檬酸,解决了使用柠檬酸进行脱硫的高成本问题^[29]。郭光辉等^[30]使用碳酸盐预脱硫—酸化氧化—草酸钠浸出—高温焙烧等步骤来制备氧化铅,该工艺的铅膏脱硫率可以达到 99%,但焙烧过程中存在能耗较高等问题。

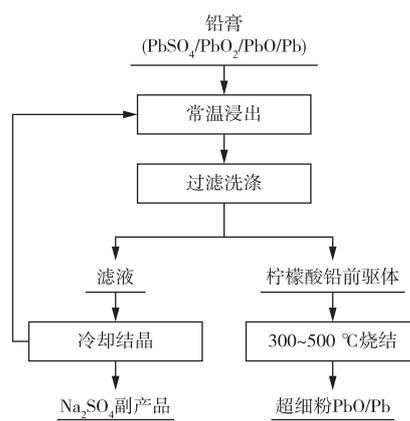


图2 柠檬酸浸取铅膏回收 PbO 工艺
Fig. 2 Citric acid leaching lead paste recycling PbO process

有机酸脱硫浸出—低温焙烧工艺是一种简便、温和的废铅酸蓄电池回收途径,整个工艺流程的有害气体排放量较低^[8]。但是试剂耗量大和反应速率慢的特点阻碍了该方法广泛工业应用,因此,在不使用有毒试剂的情况下,开发一条高效、低成本、环保的铅回收路线已成为迫切需求^[31]。

2 固-固脱硫工艺体系

2.1 氢氧化钠体系脱硫

潘军青等提出的原子经济法是氢氧化钠脱硫体系的典型工艺^[32],主要包括铅膏中含硫铅组分的脱硫、脱硫后铅膏自身组分的原子反应、氧化铅

重结晶三大步骤,工艺流程如图3所示。NaOH溶液与铅膏在催化剂的作用下发生反应,脱硫完成后滤去固液混合物中的残渣,将滤液降温冷却至析出PbO晶体并分离,然后得到混合液并向其中加入NaOH溶液,搅拌均匀后再次冷却可得到Na₂SO₄固体,固液分离后得到NaOH母液返回至脱硫段继续使用^[22]。该工艺利用原子自身经济反应以及免蒸发结晶技术,改变了以往先脱硫再焙烧的落后工艺,具有能耗低、节水效果好的优势,铅膏中铅的回收率达98.5%~99.2%,PbO纯度可达到99.99%以上,为铅酸蓄电池的回收利用提供了新的途径^[32]。

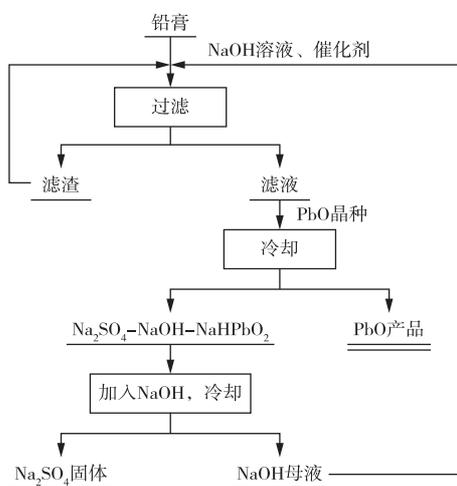


图3 原子经济法回收铅工艺

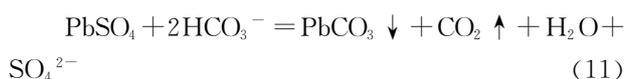
Fig. 3 Atomic economics recovery lead process diagram

潘军青等^[33]采用石灰和氨水构建铅膏循环预脱硫工艺,该工艺得到高纯度石膏和脱硫铅膏,再生的氨水通过碳化后实现循环脱硫,极大降低了脱硫成本。此外,张俊丰等^[34]提出了一种钠钙双碱的铅膏预脱硫方法,以氢氧化钠为铅膏的直接脱硫剂,脱硫完成后再用石灰从脱硫母液中再生出符合脱硫浓度需求的NaOH,循环用于铅膏脱硫。上述循环预脱硫工艺使得铅膏脱硫的综合成本大大降低,具有较高的环境效益和经济效益。

2.2 碳酸盐体系脱硫

碳酸盐脱硫体系是先将硫酸铅转化为碳酸铅盐化合物,然后再将其低温焙烧分解,得到铅以及氧化铅等产品^[35]。

其基本转化原理为:PbCO₃溶度积(7.4×10⁻¹⁴)比PbSO₄(1.6×10⁻⁸)小6个数量级,PbSO₄在一定条件下能转化为更难溶的PbCO₃^[18]。脱硫反应式:



目前,关于铅膏中硫酸铅脱硫转化的试验较多,顾怡卿等^[36]通过所有验证,NaHCO₃的稳定性较差,脱硫效果略低于Na₂CO₃,并且两者的脱硫副产物硫酸钠经济价值较低。俞小花等^[37]使用碳酸氢铵和氨水作为脱硫剂,在最佳条件下,脱硫率达到了88%,其副产物硫酸铵可作为化肥销售,经济价值得到了提高,但提出反应过程中存在产物层包裹的现象。此外,关于硫酸铵的高值利用,邵鸿媚等^[38]用硫酸铵作为焙烧介质来处理氧化锌矿提取锌,这为硫酸铵的利用提供了新的思路。李怀程等^[39]提出了一种更加经济性的碳酸盐脱硫剂循环再生工艺,首先对脱硫后的混合物进行过滤,得到颗粒状物质碳酸铅和主要成分为硫酸钠或硫酸铵的滤液,然后向滤液中加入沉淀剂,使硫酸根离子沉淀下来,反应完成后静置、过滤,所得液体即为脱硫剂溶液。由于不需要进行蒸发结晶,且脱硫剂溶液可循环再生,因此该工艺具有投入成本较低的优势。

碳酸盐脱硫体系使铅膏中熔点较高的硫酸铅转化为低熔点的碳酸铅,降低了铅进一步回收过程中的冶炼温度,减少了能耗。但在反应过程中,PbSO₄颗粒表面会逐渐覆盖一层溶解性低的PbCO₃晶体,从而阻碍脱硫反应^[40]。脱硫不完全的硫酸铅物料进入熔炼炉进行熔炼后,尾气中的SO₂含量依旧比较高,会造成一定的环境压力^[41]。

上述液-液脱硫以及固-液脱硫工艺对比见表1。

表 1 湿法脱硫工艺对比
Table 1 Comparison of wet desulfurization process

反应体系	工艺名称	反应原理	铅回收率/%	工艺特点
固液	氯盐体系脱硫	反应式(3) $PbCl_2 + 2NaCl = Na_2PbCl_4$	99.70	铅回收率高,回收铅的纯度高,存在 Cl_2 污染
		反应式(5) $PbSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = PbCO_3 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$		
	有机酸体系脱硫	草酸 $H_2C_2O_4 + PbO = H_2O + PbC_2O_4$	95.30	成本低, PbO 可直接用于铅酸蓄电池生产
		柠檬酸-柠檬酸钠 $4H_2C_2O_4 + 3PbO_2 = 4H_2O + 2CO_2 \uparrow + O_2 \uparrow + 3PbC_2O_4$		
	柠檬酸	反应式(7) 反应式(8) 反应式(9)	>99	回收的 PbO 纯度高,可直接制备铅酸蓄电池
固固	氢氧化钠体系脱硫	$PbSO_4 + 2NaOH = PbO \downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$	95.40	原子利用率高,产物可直接用于电池电极生产
	碳酸盐体系脱硫	反应式(10) 反应式(11)	92.90	工艺简便,节约后期冶炼能耗

3 湿法脱硫反应机理及模型

固-液、固-固两大脱硫体系的反应过程符合未反应核收缩模型。下面以湿法脱硫工艺中的碳酸盐脱硫法为例,用未反应核收缩模型^[42-44]来解释铅膏脱硫的反应过程及机理。脱硫反应首先在固体颗粒表面发生,生成物附着在颗粒表面并逐渐累积形成产物层,随着反应的进行,脱硫剂穿过产物层逐渐向固体颗粒内部扩散,而内核逐渐反应被消耗缩小,直至反应终止^[42]。

根据对脱硫反应速度的控制程度不同,未反应核收缩模型可以分为扩散控制和化学反应控制^[42,45]。邹伟钊等^[42]用 NH_4HCO_3 为脱硫剂,验证了脱硫剂与铅膏的反应过程受内扩散步骤控制。俞小花等^[37]对碳酸盐脱硫转化过程的动力学过程进行了分析,提出脱硫过程中碳酸铅固体的包裹是脱硫反应进行得不够彻底的原因。

上述研究表明,脱硫产物附着在硫酸铅颗粒表面,整个脱硫过程符合未反应核收缩模型^[8]。因此,应该注重强化传质过程,提高扩散速率。然而传统反应器中低的液固传质速率对于铅膏脱硫的工业应用具有一定的限制^[46],强化传质的效果不佳。因此,优化改良脱硫设备对促进传质过程尤为重要。

宁鹏^[47]以碳酸钠为脱硫剂,采用超重力旋转填充床作为强化脱硫反应器进行试验,物料在反应器内被快速混合并被切割成细小的液滴,传质效率迅速得到了提升,在较短时间内铅膏脱硫率达到了 99.5%。李萌等^[41]发明了一种铅膏强制脱硫装置,其通过在反应器内安装破碎网栅,来达到迅速击碎

产物层、促进脱硫的效果。边文璟等^[48]通过向脱硫装置中添加研磨介质,使铅膏颗粒在高速旋转中不断被研磨、碾压,导致产物层被快速剥离。边文璟等^[48]在所有过程中采用碳酸钠作为脱硫剂,最终铅膏含硫率小于 0.3%,较传统搅拌釜有明显的提升,也验证了颗粒研磨作用能够有效促进脱硫反应的进行。易亮^[44]设计了基于颗粒自碰撞的铅膏脱硫系统,其反应装置利用文丘里效应(见图 4)和多相流在循环系统中的不稳定性(见图 5),使铅膏颗粒在装置内发生自碰撞,试验中采用碳酸钠为脱硫剂,铅膏的最终含硫量能够稳定低于 0.5%,强化脱硫效果显著。

上述铅膏强制脱硫体系利用剪切、碰撞、研磨等机械强化作用来剥离固相产物层,提升传质效率,在一定程度上解决了反应程度的问题。但其在应用过程中,体系内需要保持较高的液固比来维持浆料的流动性,这导致后续副产物硫酸盐在蒸发结晶过程中能耗较大。因此,低液固比的高效强化脱硫装置是铅膏脱硫工艺研究中的一个重要方向。

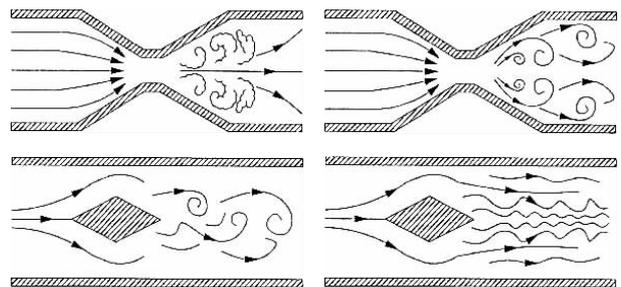


图 4 流体在文丘里管中的效果图^[44]

Fig. 4 Diagram of effect of fluid in Venturi tube^[44]

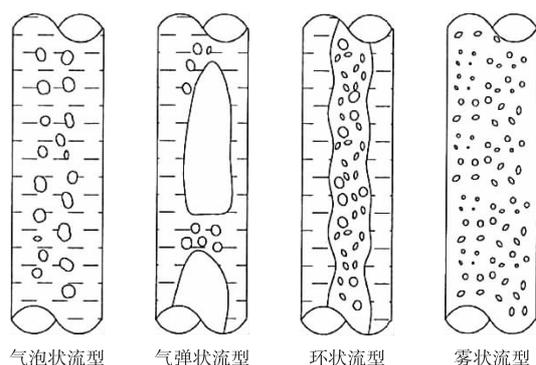


图5 竖管中常见的气液两相流型^[44]

Fig. 5 Common two-phase flow type of gas-fluid in vertical tubes^[44]

4 结语

1) 铅膏湿法脱硫工艺脱硫率高、能耗低,是铅膏资源化回收中的关键工艺步骤。在固-液脱硫体系中,铅膏在氯盐脱硫体系中发生脱硫溶解,铅元素以 Pb^{2+} 形式进入溶液,然后在阴极被还原为金属铅,属于环境友好型的铅回收方法,但若要制备铅蓄电池原料氧化铅,还需要再次焙烧,操作单元多,工艺流程较长。有机酸脱硫体系改进了氯盐脱硫体系工艺流程长的问题,得到的 PbO 可以直接作为制备铅酸蓄电池的原料,减少了将铅粉氧化为 PbO 的步骤,但是存在化学试剂消耗量大的问题。

2) 在固-固脱硫体系中,原子经济法以氢氧化钠为脱硫剂,在完成铅膏高效脱硫的同时,利用脱硫铅膏自身的原子经济反应实现了零原材料消耗得到氧化铅,环保高效,符合绿色化学的要求。碳酸盐脱硫体系将铅膏中熔点较高的硫酸铅转化为低熔点的碳酸铅,降低了铅进一步回收过程中的冶炼温度,与直接火法熔炼相比,能耗大大降低。

3) 湿法脱硫过程中,存在产物层包裹的现象,超重力旋转填充床以及颗粒自碰撞等方法利用剪切、碰撞等作用,在很大程度上解决了铅膏脱硫过程中产物层包裹的问题,但存在液固比较大、后续副产物蒸发结晶能耗高的问题,经济性有待进一步提高。可以考虑利用磨浸一体式的研磨设备,以边磨边浸出的方式进行脱硫,在低液固比的条件下达到强化脱硫反应的目的。

参考文献

[1] 朱逸慧,张天任. 支持铅蓄电池产业发展应解除“脚镣”输送“弹药”[J]. 中国有色金属,2021(6):49.

ZHU Y H,ZHANG T R. Supporting the development of the lead-acid battery industry should lift the “fettters” to transport “ammunition”[J]. China Nonferrous Metals, 2021(6):49.

[2] Statista Research Department. World lead consumption 2004-2020 [EB/OL] [2021-03-23]. <https://www.statista.com/statistics/264877/world-consumption-of-lead-metal/>.

[3] 何艺,郑洋,何叶,等. 中国废铅蓄电池产生及利用处置现状分析[J]. 电池工业,2020,24(4):216-224.

HE Y,ZHENG Y,HE Y,et al. Analysis of the current situation of the production, utilization and disposal of waste lead batteries in China [J]. Battery Industry, 2020,24(4):216-224.

[4] 中华人民共和国工业和信息化部. 2019年1-12月电池行业运行情况[EB/OL][2021-03-23]. https://www.miit.gov.cn/gxjsj/tjfx/xfpgy/qg/art/2020/art_d657101225174f6c8a4cc7d2538e959f.html.

Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Operation of the battery industry from January to December 2019 [EB/OL] [2021-03-23]. https://www.miit.gov.cn/gxjsj/tjfx/xfpgy/qg/art/2020/art_d657101225174f6c8a4cc7d2538e959f.html.

[5] 何艺,王维,丁鹤,等.《废铅蓄电池处理污染控制技术规范》(HJ 519—2020)解读及实施建议[J]. 环境工程学报,2021,15(6):2018-2026.

HE Y,WANG W,DING H,et al. Technical Specifications for Pollution Control of Waste Lead Battery Treatment (HJ 519—2020): Interpretation and implementation suggestions [J]. Environmental Engineering Journal, 2021,15(6):2018-2026.

[6] 钟兆盈. 全国每年产生500万吨废铅蓄电池如何管理? [N]. 中国环境报,2019-03-25(3).

ZHONG Z Y. How to manage 5 million tons of waste lead batteries nationwide every year? [N]. China Environment News,2019-03-25(3).

[7] 佚名. 再生有色金属产业发展推进计划[J]. 中国资源综合利用,2011,29(2):8-12.

Anon. Recycling non-ferrous metal industry development promotion plan [J]. China Comprehensive Utilization of Resources,2011,29(2):8-12.

[8] 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,2019,436:226853. DOI:10.1016/j.jpowsour.2019.226853.

[9] 张伟. 氨水对铅膏柠檬酸湿法浸出的影响及产物晶体

- 结构解析[D]. 武汉:华中科技大学,2014.
- ZHANG W. The effect of ammonia on the citric acid wet leaching of lead paste and the crystal structure analysis of the product [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2014.
- [10] 刘巍. 中国铅酸蓄电池行业清洁生产和铅元素流研究[D]. 北京:清华大学,2016.
- LIU W. Research on cleaner production and lead element flow in China's lead-acid battery industry[D]. Beijing:Tsinghua University,2016.
- [11] 陈扬,张正洁,刘俐媛. 废铅酸蓄电池资源化与污染控制技术[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- CHEN Y,ZHANG Z J,LIU L Y. Recycling of Waste Lead-acid Batteries and Pollution Control Technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2013.
- [12] 沈越,陈扬,孙阳昭,等. 我国废铅酸蓄电池污染防治技术及政策探讨[J]. 中国环保产业,2011(4):49-52.
- SHEN Y,CHEN Y,SUN Y Z, et al. Discussion on pollution prevention technology and policy of waste lead-acid batteries in my country [J]. China Environmental Protection Industry,2011(4):49-52.
- [13] 戴富书. 固相电解法回收废铅酸蓄电池中的铅膏研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
- DAI F S. Research on the recovery of lead paste from waste lead-acid batteries by solid-phase electrolysis[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [14] 张松山,柯昌美,杨柯,等. 废旧铅酸电池铅回收的研究进展[J]. 电池,2016,46(4):231-233.
- ZHANG S S,KE C M,YANG K, et al. Research progress in lead recovery from used lead-acid batteries[J]. Batteries,2016,46(4):231-233.
- [15] ZHANG W,YANG J K,WU X,et al. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2016,61:108-122.
- [16] LI Y P,SU Z,QIAO Q,et al. Integrated assessment of process pollution prevention and end-of-pipe control in secondary lead smelting [J]. Resources Conservation and Recycling,2017,117:1-11.
- [17] 杨新新,叶剑,代少振. 一种废旧铅酸蓄电池的铅膏脱硫方法及其装置:CN113113688A[P]. 2021-07-13.
- YANG X X, YE J, DAI S Z. A lead paste desulfurization method and device for waste lead-acid batteries:CN113113688A[P]. 2021-07-13.
- [18] 汪振忠,柯昌美,王茜. 废铅酸蓄电池铅膏脱硫工艺的研究进展[J]. 无机盐工业,2013,45(1):60-62.
- WANG Z Z,KE C M,WANG Q. Research progress of lead paste desulfurization process for waste lead-acid batteries [J]. Inorganic Salt Industry, 2013, 45 (1): 60-62.
- [19] 朱新锋. 废铅膏有机酸浸出及低温焙烧制备超细铅粉的基础研究[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
- ZHU X F. Basic research on the preparation of ultrafine lead powder from waste lead paste by organic acid extraction and low-temperature roasting [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2012.
- [20] 胡红云,朱新锋,杨家宽. 湿法回收废旧铅酸蓄电池中铅的研究进展[J]. 化工进展,2009,28(9):1662-1666.
- HU H Y,ZHU X F,YANG J K. Research progress on wet recycling of lead from waste lead-acid batteries[J]. Progress in Chemical Industry,2009,28(9):1662-1666.
- [21] 张军力,秦雷,秦春阳. 铅蓄电池回收工艺及含铅废水处理技术的研究进展[J]. 现代矿业,2013,29(7):186-189,199.
- ZHANG J L,QIN L,QIN C Y. Research progress of lead battery recovery process and lead containing wastewater treatment technology[J]. Modern Mining, 2013,29(7):186-189,199.
- [22] 潘军青,边亚茹. 铅酸蓄电池回收铅技术的发展现状[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2014,41(3):1-14.
- PAN J Q, BIAN Y R. Development and current situation of the recovery technology for lead acid batteries[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2014, 41 (3): 1-14.
- [23] 桂双林. 废铅蓄电池中铅泥浸出特性及氯盐法浸出条件研究[D]. 南昌:南昌大学,2008.
- GUI S L. Study on the leaching characteristics of lead sludge from waste lead batteries and the leaching conditions of chloride salt method [D]. Nanchang: Nanchang University,2008.
- [24] 卢东亮,齐水冰,李可. 铅酸蓄电池铅膏回收工艺概述[J]. 应用能源技术,2017(1):12-14.
- LU D L, QI S B, LI K. Overview of lead-acid battery lead paste recovery process[J]. Applied Energy Technology, 2017(1):12-14.
- [25] 齐美富,郑园芳,桂双林. 废铅酸蓄电池中铅膏氯盐体系浸取铅的动力学研究[J]. 矿冶工程,2010,30(6):61-64.
- QI M F,ZHENG Y F,GUI S L. Study on the kinetics of lead leaching from lead paste chloride salt system in waste lead-acid batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2010,30(6):61-64.
- [26] 许文林,聂文,王雅琼. 废铅蓄电池铅资源化回收利用

- 新工艺[J]. 电池工业, 2016, 20(1): 30-38.
- XU W L, NIE W, WANG Y Q. New technology for recycling lead from waste lead batteries [J]. Battery Industry, 2016, 20(1): 30-38.
- [27] 朱新锋, 杨家宽, 孙晓娟, 等. 铅膏在柠檬酸-柠檬酸钠体系中的浸出过程[J]. 过程工程学报, 2013, 13(4): 615-620.
- ZHU X F, YANG J K, SUN X J, et al. The leaching process of lead paste in citric acid-sodium citrate system [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(4): 615-620.
- [28] 张伟, 高雨霏, 张丽迎, 等. 硫酸铅在柠檬酸-氢氧化钠体系浸出动力学研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(2): 19-21.
- ZHANG W, GAO Y F, ZHANG L Y, et al. Study on the leaching kinetics of lead sulfate in citric acid-sodium hydroxide system [J]. Inorganic Salt Industry, 2019, 51(2): 19-21.
- [29] YANG J K, ZHU X F, KUMAR V R. Ethylene glycol-mediated synthesis of PbO nanocrystal from PbSO₄: A major component of lead paste in spent lead acid battery [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 131(1): 336-342.
- [30] 郭光辉, 刘芳芳, 陈珊, 等. NH₄HCO₃ + NH₃ · H₂O 处理废铅酸电池铅膏实验研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(2): 57-60.
- GUO G H, LIU F F, CHEN S, et al. Experimental study on the treatment of waste lead acid battery lead paste with NH₄HCO₃ + NH₃ · H₂O [J]. Inorganic Salt Industry, 2014, 46(2): 57-60.
- [31] DAI F S, HUANG H, CHEN B M, et al. Recovery of high purity lead from spent lead paste via direct electrolysis and process evaluation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 237-246.
- [32] 潘斌. 开启铅酸蓄电池的节能环保新时代——五院士首肯“原子经济法铅回收技术”达到世界领先水平[J]. 世界有色金属, 2014(5): 22-27.
- PAN B. Open a new era of energy saving and environmental protection for lead-acid batteries; The five academicians agree that the “atomic economic method lead recycling technology” has reached the world’s leading level [J]. World Nonferrous Metals, 2014(5): 22-27.
- [33] 潘军青, 王平渊, 孙艳芝. 一种含硫酸铅废料脱硫工艺及其脱硫母液的循环方法: CN106916952B [P]. 2019-01-04.
- PAN J Q, WANG P Y, SUN Y Z. A desulfurization process for waste containing lead sulfate and its desulfurization mother liquor circulation method: CN106916952B [P]. 2019-01-04.
- [34] 张俊丰, 麻洋, 黄妍, 等. 一种基于钠钙双碱的铅膏预脱硫方法: CN109694955A [P]. 2019-04-30.
- ZHANG J F, MA Y, HUANG Y, et al. A method for pre-desulfurization of lead paste based on sodium-calcium di-alkali: CN109694955A [P]. 2019-04-30.
- [35] 刘磊. 铅膏预脱硫副产物硫酸钠溶液净化与结晶实验研究 [D]. 湖南湘潭: 湘潭大学, 2017.
- LIU L. Experimental study on purification and crystallization of sodium sulfate solution, a by-product of lead paste pre-desulfurization [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.
- [36] 顾怡卿, 刘晓荣, 梁晓蓉, 等. 铅膏碳酸化脱硫转化工艺研究 [J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2008, 8(3): 169-173.
- GU Y Q, LIU X R, LIANG X R, et al. Research on carbonation desulfurization and conversion process of lead paste [J]. Journal of Shanghai Institute of Technology (Natural Science Edition), 2008, 8(3): 169-173.
- [37] 俞小花, 杨大锦, 谢刚, 等. 含硫酸铅物料的碳酸盐转化试验研究 [C] // 中国金属学会, 中国有色金属学会, 中国稀土学会, 等. 2010 年全国冶金物理化学学术会议专辑(上册). 安徽 马鞍山, 2010: 457-461.
- YU X H, YANG D J, XIE G, et al. Experimental study on carbonate conversion of lead sulfate-containing materials [C] // The Chinese Society for Metals, The Nonferrous Metals Society of China, The Chinese Society of Rare Earths, et al. 2010 National Metallurgical Physical Chemistry Academic Conference Album (Volume 1). Maanshan, Anhui, China, 2010: 457-461.
- [38] 邵鸿媚, 申晓毅, 孙毅, 等. 硫酸铵焙烧法综合利用低品位氧化锌矿 [J]. 矿产综合利用, 2016(2): 70-73.
- SHAO H M, SHEN X Y, SUN Y, et al. Comprehensive utilization of low-grade zinc oxide ore by ammonium sulfate roasting method [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2016(2): 70-73.
- [39] 李怀程, 杨正群. 一种铅膏脱硫剂的循环再生工艺及其反应设备: CN112708775A [P]. 2021-04-27.
- LI H C, YANG Z Q. A cyclic regeneration process of lead paste desulfurizer and its reaction equipment: CN112708775A [P]. 2021-04-27.
- [40] ZHANG J F, YI L, YANG L C, et al. A new pre-desulphurization process of damped lead battery paste with sodium carbonate based on a “surface update” concept [J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 123-128.

- [41] 李萌,王进,孔庆波.一种废旧铅酸蓄电池铅膏强制脱硫的装置;CN211999850U[P].2020-11-24.
LI M, WANG J, KONG Q B. A device for forced desulfurization of lead paste from waste lead-acid batteries;CN211999850U[P].2020-11-24.
- [42] 邹伟钊,黄妍,张俊丰,等.废铅酸蓄电池铅膏铵法预脱硫过程的动力学分析[J].环境工程学报,2020,14(3):772-779.
ZOU W Z, HUANG Y, ZHANG J F, et al. Kinetic analysis of lead paste ammonium pre-desulfurization process for waste lead-acid batteries[J]. Environmental Engineering Science,2020,14(3):772-779.
- [43] 周屈兰,李娜,赵钦新,等.液固反应微观-宏观关联模型及实验验证[J].工程热物理学报,2009,30(7):1163-1166.
ZHOU Q L, LI N, ZHAO Q X, et al. Liquid-solid reaction micro-macro correlation model and experimental verification [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2009,30(7):1163-1166.
- [44] 易亮.基于颗粒自碰撞的废铅膏脱硫新方法实验研究[D].湖南湘潭:湘潭大学,2016.
YI L. Experimental study on a new method of desulfurization of waste lead paste based on particle self-collision[D]. Xiangtan: Xiangtan University,2016.
- [45] 桂双林.废铅蓄电池中铅泥浸出特性及氯盐法浸出条件研究[D].南昌:南昌大学,2008.
GUI S L. Study on the leaching characteristics of lead sludge from waste lead batteries and the leaching conditions of chloride salt method [D]. Nanchang: Nanchang University,2008.
- [46] NING P, PAN J Q, LI X, et al. Accelerated desulphurization of waste lead battery paste in a high-gravity rotating packed bed[J]. Chemical Engineering and Processing,2016,104:148-153.
- [47] 宁鹏.超重力条件下强化废铅酸电池铅膏脱硫过程研究[D].北京:北京化工大学,2015.
NING P. Research on strengthening lead paste desulfurization process of waste lead-acid batteries under high gravity conditions [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2015.
- [48] 边文璟,易亮,周文芳,等.基于表面更新的废铅膏脱硫实验[J].化工进展,2016,35(5):1539-1543.
BIAN W J, YI L, ZHOU W F, et al. Desulfurization experiment of waste lead paste based on surface renewal [J]. Progress in Chemical Industry, 2016, 35(5):1539-1543.