

# 废铅酸蓄电池资源回收行业技术与发展

张俊丰<sup>1</sup>, 陈彪<sup>1</sup>, 黄妍<sup>1</sup>, 曹靖<sup>2</sup>, 吴光辉<sup>3</sup>

(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;

3. 湖南江治机电科技股份有限公司, 湖南韶山 411300)

[摘要] 废铅酸蓄电池的资源回收一直受到国家高度重视,其资源回收技术与装备也在不断进步与升级。本文介绍了再生铅行业的发展与技术装备进展,包括废铅酸蓄电池破碎分选、废铅膏资源回收等技术装备与发展,阐述了废铅酸蓄电池机械破碎分选、自动破碎分选、智能破碎分选的进化历程,重点陈述了废铅膏资源回收环节的高温熔炼、预脱硫-低温熔炼、免冶炼转化等技术的进步。废铅酸蓄电池资源回收技术与装备的系统性布局和模块化实施是行业技术装备进步的根本保障,智能化和绿色化将是未来的发展趋势,废铅酸蓄电池智能破碎分选-废铅膏免熔炼短程制备铅基电源材料技术将有望引领行业的发展,适应“双碳”目标要求。

[关键词] 废铅酸蓄电池;废铅膏;资源循环;湿法回收;熔炼;脱硫;干湿联合

[中图分类号] TF812; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0002-14

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.001

## 0 引言

铅是一种重要的战略性金属资源,我国85%以上的铅用于铅酸蓄电池生产。铅酸蓄电池具有性价比高、安全性好等优点,被广泛应用于汽车、电动车、摩托车、通信基站、国防装备等领域。尽管当前锂离子电池发展很快,但铅酸蓄电池在许多领域尚无法被替代,铅酸蓄电池生产量依然巨大。中国铅矿资源占全球的20%左右<sup>[1]</sup>,但矿铅2021年开采量已高达约200万t,占全球的40%以上,使得中国铅矿资源形势非常严峻。而我国每年产生的废铅酸蓄电池有600万t以上,含铅近400万t<sup>[2]</sup>,是一种非常重要的城市矿产资源,从其中再生金属铅是铅资源战略安全的根本保障<sup>[3]</sup>。当前,全球再生铅产量占铅总产量比值达到了60%以上,欧美等地区或国家甚至超过了90%<sup>[1,4]</sup>。

报废的铅酸蓄电池主要由铅膏35%~60%、铅栅(铅锑合金、铅钙合金等)20%~30%、废酸液(硫酸)10%~25%、隔板(PVC、PE、玻璃纤维等)2%~3%和塑料外壳(PP、ABS等)6%~10%等组成<sup>[5-6]</sup>。20世纪90年代,我国废铅酸蓄电池回收采用“人工拆解-土法高温熔炼”,该技术已显现很多局限性,如回收效率很低、含铅废酸排放严重污染土壤和地下水、人在回收过程中直接接触铅、危害人体健康、人工拆解无法将铅栅与铅膏高效分离等。另外,拆解后收集的铅膏成分复杂,杂质太多,难以按设定的条件实现规范化熔炼回收铅,只能凭借操作人员经验,适时调控温度、熔炼助剂及添加量等熔炼条件;熔炼产生的废气成分复杂,治理难度极大、稳定达标困难,特别是PM<sub>2.5</sub>级的铅尘捕集困难,大气污染重。

针对废铅酸蓄电池回收混乱和污染严重的问题,国家进行了大力整治,相继颁布、修改和完善了《再生铅行业准入条件》《再生铅行业规范条件》《再生铅行业清洁生产评价指标体系》《再生铅冶炼污染防治可行技术指南》《再生铜铅锌工业污染物排放标准》和《清洁生产标准 废铅酸蓄电池铅回收业》等一系列法律和法规<sup>[7]</sup>。我国再生铅产业有了长足的进步,并建立了系统的工艺技术和装备体系。

[收稿日期] 2022-07-21

[作者简介] 张俊丰(1976—),男,吉林永吉人,博士,教授,研究方向为铅锂电池资源循环。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52070159);湖南省高新技术产业科技创新引领计划(2021GK4061)。

[引用格式] 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.

本文对近年来废铅酸蓄电池资源回收技术装备及其发展进行了综述,并提出了“双碳”目标背景下产业技术装备的发展方向。

## 1 废铅酸蓄电池破碎分选预处理技术与装备

废铅酸蓄电池破碎分选预处理是铅资源回收利用的前提。我国废铅酸蓄电池数量巨大,而大规模、机械化的废铅酸蓄电池破碎分选和废铅膏规模化熔炼生产都要求物料有良好的稳定性,这样机械装备的运行参数才能预先设定,才可稳定高效产出目标产品。20世纪90年代,欧美等地区与国家已实现了机械化回收废铅酸蓄电池资源,而我国仍采用人工拆解。原因是我国的废铅酸蓄电池高度混杂,物性差异巨大,品牌和规格繁多、尺寸和成分千差万别;欧美日等地区与国家的铅酸蓄电池几乎都是单一主打品牌,规格也就十几种,大小接近,从国外引进的装备无法适应我国废铅酸蓄电池的复杂特性。

对此,国内学者做了大量的研究,主要有2种技术思路:①基于人工拆解-手工分料机械化替代的精细拆解-精细分料技术,把单个的废铅酸蓄电池作为拆解对象,其优点是拆解后的各种物料相对纯净,对后续处理有利,缺点是处理量有限;②针对混料的笼统式机械破碎-混料组合分选路线,针对混杂的废铅酸蓄电池集群实施破碎,优点是处理量大,

缺点是破碎后的各种物料混杂程度高,分选难度大。针对国内报废铅酸蓄电池高度混杂、量大面广的特点,第二种路线的适应性更好,其中湘潭大学和湖南江冶机电科技股份有限公司合作开发的混杂废铅酸蓄电池高效破碎分选技术就是典型的代表,工艺流程如图1所示。该技术有如下特点:①提出了多级破碎的思路,实现了物料尺寸的逐级均一化,打通了尺寸均一化难关,解决了我国废铅酸蓄电池几何尺寸差异巨大的问题;②针对中国蓄电池外壳材质的多样性、刚性与韧性并存、破碎力学强度的巨大差异性显著特性,研发了表面涂层强化锤头的破碎技术,突破了破碎机组核心部件材料适应性的难关;③基于我国废铅酸蓄电池破碎混料的杂质多、形貌复杂、黏连作用强等现实,研发了混动力分选技术,在循环水、辅助空气和机械力的协同作用下,实施铅膏、塑料碎片、铅栅的高效分离。以上系统技术完全适应了中国的废铅酸蓄电池复杂国情,并在此基础上形成了XTU-JY系列混杂废铅酸蓄电池破碎分选装备<sup>[3, 8-10]</sup>,其通过两级反击式破碎将各类电池均一化为小于50 mm的混料,并收集废电解液;采用筛板叠压和分段清洗,将破碎混料在震动和水喷淋双重作用下进行清洗,通过0.7~1.0 mm孔隙筛选出粒径较小的铅膏;通过多作用力协同分选得到比重大的铅栅和比重较轻的塑料外壳和隔板。该装备分选得到的铅膏成分相对稳定、属性差异在预计

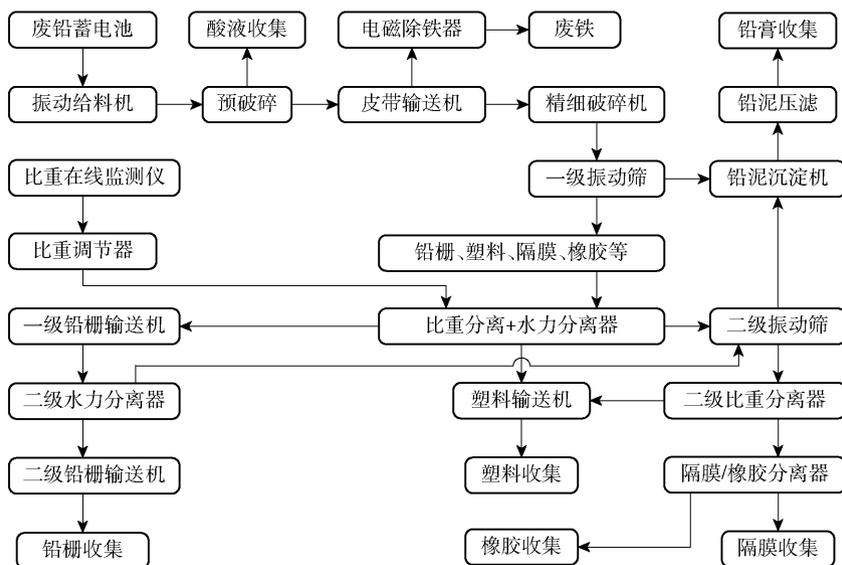


图1 废铅酸蓄电池破碎分选工艺流程

Fig. 1 Crushing and separation process of spent lead-acid battery

范围内,为规范化熔炼创造了必要条件,能够在预设的温度和既定的熔炼辅料种类及添加量条件下,高效熔炼回收铅。目前,我国近90%的再生铅企业采用了该系列(10万t/a、15万t/a、20万t/a和35万t/a)预处理技术装备,包括天能集团、超威集团、骆驼集团、南都电源等。

至此,我国形成了再生铅领域的以机械化生产为特征的第一代技术装备,以机械破碎分选为核心,以规范化的高温熔炼铅膏为主体,辅以烟气治理,节省了大量的人工,提高了资源回收效率、减轻了环境污染。其中,烟气中的主要污染物二氧化硫治理与资源化利用有石灰石-石膏法、催化氧化制酸法等多种处理方式;含铅颗粒物则通过布袋除尘器、电除尘器等进行收集。

前述形成了废铅酸蓄电池规模化、机械化破碎分选预处理的基本装备;湖南江冶与湘潭大学联合团队在此基础上,结合持续开发成功的铅膏浆液等复杂物料自动检测技术和器件,将第一代的破碎分选系统升级为第二代自动破碎分选系统,还进行了系统的工业互联升级,形成了智能服务平台。第二代破碎分选系统可以在第一代系统上模块化升级实现,目前国内行业占比约80%。破碎混料的分选精度虽然已满足当时铅膏火法熔炼的要求,但无法实现混料的深度分离,还不能适应铅膏湿法转化的需要:分选所得废铅膏还含有较多铅栅/粉、塑料碎片、玻璃纤维等物理性杂质,其中铅栅/粉因相对密度大,极易在铅膏浆液发生沉积,导致输送管道、阀门和输送泵等部位发生堵塞,同时也会造成电化学转化过程的局部短路;塑料碎片和玻璃纤维也易造成物料输送设备的缠绕、堵塞等,也会造成电化学转化过程的局部断路。基于此,陈彪等<sup>[3,11]</sup>提出了“全过程统筹、全环节保障”的技术思路,进一步升级破碎系统,实施智能破碎,一方面主动识别并剔除“假电池”,另一方面实施“柔性破碎”,从源头上减少砂石、塑料碎片等杂质进入铅膏。其研究还发现纤维等杂质与铅膏颗粒间存在黏附作用和团聚效应,采用单一机械作用很难深度去除废铅膏中的物理性杂质,需要与化学作用结合。据此,以烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚作为乳化分散剂,研发了杂质精细分离技术装备,能够有效减弱颗粒团聚与黏附效应,实现目标个体的自由化和高效分离,提高分选

系统的稳定性<sup>[12-13]</sup>。“智能破碎+精细除杂”技术为行业提供了一条生产“净铅膏”的稳定高效可靠的方法,并形成了稳定的生产系统。该技术的第三代系统也可以在第二代系统上模块化升级实现,目前国内行业占比约10%。但截至目前,该系统还不具备良好的破碎塑料外壳与胶类物质分离能力,导致塑料碎片需配以50%以上优质塑料原料协助再利用,一定程度上限制了塑料外壳的高效利用,需进一步研究破碎塑料外壳高质资源化技术和装备。

## 2 废铅酸蓄电池铅膏火法回收技术与装备

废铅酸蓄电池破碎分选得到的主要含铅物料是铅栅和废铅膏,铅栅通过低温熔炼即可得到铅合金或精铅,而废铅膏(产量大于350万t/a)成分复杂,处理难度大,其资源化一直是再生铅行业的主要任务。废铅膏主要由硫酸铅(40%~60%),二氧化铅(20%~35%),氧化铅(5%~10%)、金属铅(1%~3%)和杂质组成<sup>[14]</sup>。对于废铅膏的回收技术可分为火法和湿法两类。目前,大多数再生铅企业采用火法冶炼工艺,处理量大,且熔炼工艺和装备在能源效率方面也在不断进步,主要包括废铅膏直接高温熔炼和废铅膏预脱硫-低温熔炼<sup>[4]</sup>,使用的熔炼设备基本一致,包括鼓风炉、反射炉、回转炉、底吹炉、侧吹炉等,产品为粗铅。

### 2.1 废铅膏直接高温熔炼技术与装备

传统的废铅膏回收方法为直接高温熔炼,典型工艺流程如图2所示。铅膏中主要成分硫酸铅的熔点为1170℃,通常需在1300℃以上的温度下熔炼<sup>[15]</sup>,以焦炭或铁屑作为还原剂,配以烟道灰、石灰石和石英砂等辅料,最终冶炼得到还原铅或粗铅。粗铅中通常含有Sb、As、Cu、Zn、Sn、Ca、Bi、Al、Fe和Ba等杂质,为了满足电池生产的要求,需要进一步精炼除杂。将粗铅在350~650℃条件下融化,加入硫化物、氢氧化钠和硝酸钠等精炼剂提纯,可使铅产品纯度达到99.99%<sup>[16-17]</sup>。铅膏高温熔炼分为富氧侧吹熔池熔炼法、QSL法(富氧底吹熔池熔炼)、Isasmelt法(艾萨炉熔池熔炼)、Kivcet法(氧气-闪速熔炼法)、Kaldo法(富氧顶吹熔池熔炼)、反射炉熔炼法等,铅回收率可达到98%以上<sup>[18-21]</sup>。一些冶炼厂也将一定比例的铅膏(一般小于20%)与铅

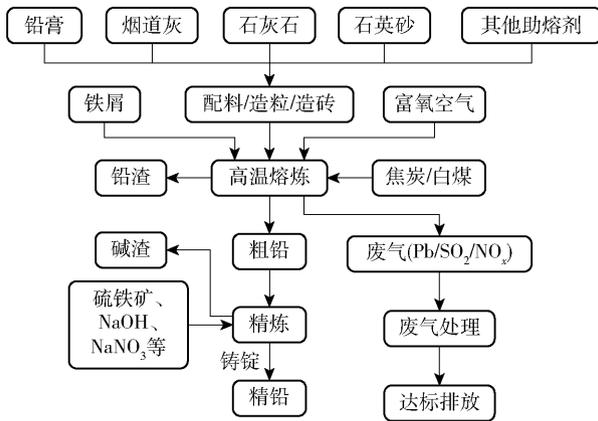


图2 废铅膏高温熔炼典型工艺路线

Fig. 2 Typical high temperature smelting process of waste lead paste

矿混合熔炼<sup>[22]</sup>,优势是烟气中的硫含量高,利于制酸,且能充分利用铅矿中的硫化铅,减少铅冶炼过程中氧化剂和还原剂的消耗。鉴于再生铅较原矿铅环境更友好、效益更高,再生铅比例逐步提升,而原矿铅的占比将逐步减少,铅矿与铅膏伴炼的应用空间不大。

我国铅膏火法冶炼装备主要有鼓风机、反射炉、回转炉、底吹炉、侧吹炉等,其中鼓风机和反射炉因密闭性差、能耗高、污染重和自动化程度低等缺点,在行业内已被逐步淘汰,回转炉和侧吹炉是我国再生铅行业当前应用较多的熔炼设备,占当前再生铅产能的80%以上。回转炉主要包括圆筒状炉体(耐火砖砌)、托辊、传动装置、侧壁卸料口、炉门(进料口)和位于炉门上的燃烧器喷枪等部件。通常以天然气为燃料,保持炉内的还原性气氛,可将铅膏中的铅组分转化为金属铅。炉体能够360°旋转,使炉料随着炉体转动而得到充分搅动,同时炉体耐火材料吸收的热能可持续传给物料,从而使炉料受热均匀、热能利用率高、炉料反应速度快。单台回转炉处理规模适合10万t/a以下铅膏量,通常间歇操作,生产适应性好,铅回收率可达到98%以上,典型用户有骆驼华南、骆驼楚凯、吴山天能、濮阳天能等。侧吹炉通常由高位氧化炉和低位还原炉两部分组成,铅膏先在氧化炉内转化为氧化铅和金属铅,接着移至还原炉内将氧化铅还原为金属铅。氧化炉与还原炉的结构基本一致,均呈长方形立式结构,主要由炉缸、炉身、炉顶、进料口、出料口等部分组成。炉身由多层铜水套拼接而成,相比耐火砖炉身热损失

更高,但能延长使用寿命。从炉身两侧可向炉料鼓入富氧空气,既可提高可燃成分的燃烧效率,也可加快炉料反应速率和铅/渣分离。单台侧吹炉处理规模适合10万t/a以上铅膏量,通常连续生产,原料适用性强,代表用户有安徽华铂、山东中庆、江西丰日等。

高温熔炼过程存在大量SO<sub>2</sub>的产生和排放问题<sup>[23]</sup>,一些学者针对脱硫问题进行了研究,包括炉内脱硫和烟气脱硫。炉内脱硫一般通过用炉渣与铁或苏打在炉中形成FeS-PbS粉末或含Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的渣。Li等<sup>[24]</sup>研究了以含铁废弃物为固硫剂,将铅膏中的硫首先转移到PbS上,然后转化为硫化亚铁,降低了冶炼烟气二氧化硫的产生和排放,同时铅直接回收率达到了97.7%。Hu等<sup>[25]</sup>利用含ZnO固硫剂的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔盐提取废铅膏中的铅,在Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/铅膏质量比为2.8:1、氧化锌用量为化学计量数时,铅的直接回收率可达98.14%,硫转化为ZnS并固定在炉渣中,而熔盐仅作为反应介质,不与其他组分发生反应。烟气脱硫一般采用钙法、钠法、制酸工艺等二氧化硫污染控制技术,其中,钙法和钠法技术已较为成熟,在钢铁冶炼、铅冶炼等行业都已得到广泛应用,但得到的硫酸钙或硫酸钠副产物价值低,总体经济效益较差。制酸工艺也日趋成熟,可得到具有一定价值的工业硫酸,适合用于侧吹炉熔炼烟气的脱硫处理,已基本能够适应再生铅行业的低浓度SO<sub>2</sub>治理需求;因烟气量、温度与SO<sub>2</sub>浓度波动大,制酸工艺对回转炉熔炼烟气适应性不好。

## 2.2 废铅膏预脱硫-低温熔炼技术与装备

降低废铅膏的冶炼温度是减少大气污染物产生量的有效方法,铅膏预脱硫-低温火法熔炼已在一些国家广泛应用。废铅膏中的PbSO<sub>4</sub>在进入熔炼环节前被转化为Pb(OH)<sub>2</sub>或PbCO<sub>3</sub>等,进入熔炉后低于1000℃即可熔炼,工艺流程如图3所示。脱硫铅膏低温熔炼工艺与高温熔炼工艺基本一致,熔炼设备也是以回转炉和侧吹炉为主,但冶炼温度降低,冶炼效率和生产指标都大幅提升,辅料用量和成本均大幅降低,铅尘、二氧化硫、氮氧化物等大气污染物的产生也大幅减少<sup>[3]</sup>。

### 2.2.1 废铅膏钠法预脱硫-低温熔炼技术与装备

废铅膏钠法预脱硫-低温熔炼技术通常采用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>或NaOH等作为脱硫剂,在浆液中

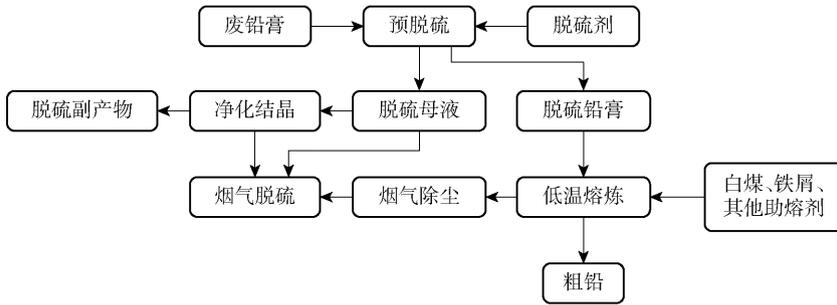


图3 废铅膏预脱硫-低温熔炼工艺路线

Fig. 3 Pre-desulfurization and low temperature smelting process of waste lead paste

将  $\text{PbSO}_4$  转化为  $\text{PbCO}_3$  或  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , 脱硫铅膏压滤至含水率低于 15% 后, 可进行低温熔炼; 硫转化为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 净化结晶后制备成产品, 可销售。典型的铅膏钠法预脱硫工艺流程如图 4 所示。国外之前应用的几乎都是钠法铅膏预脱硫技术, 采用搅拌釜式反应器, 浆液固含量通常为 30% ~ 50%, 添加碳酸钠或氢氧化钠等脱硫剂反应 2 h, 脱硫后铅膏含硫量通常低于 0.6%, 固液分离的脱硫铅膏进入转窑, 在 900 ~ 1 000 °C 下熔炼, 温度较之前的高温熔炼下降了 300 °C 以上, 二氧化硫产生量下降了 90% 以上。我国曾引进该类技术装备, 但由于国内废铅膏的混杂程度太高, 理化性质波动太大, 进口技术装备几乎都无法运行或运行欠佳, 在此背景下, 行业内开展了众多的铅膏脱硫技术和装备研究。

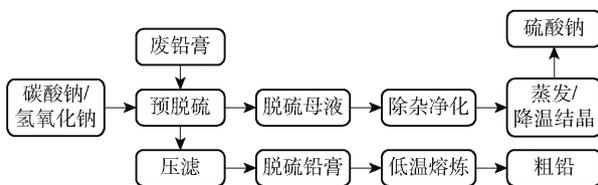


图4 废铅膏钠法预脱硫工艺流程

Fig. 4 Pre-desulfurization process flow of waste lead paste by sodium method

Ma 等<sup>[26]</sup> 研究了一种铅膏预脱硫-真空热还原回收铅的工艺, 首先通过碳酸钠将硫酸铅转化为碳酸铅, 然后将碳酸铅热解为氧化铅, 并在真空状态下对氧化铅进行热还原。脱硫过程中, 铅金属和铅氧化物保持不变, 硫含量可从 7.87% 降低至 0.26%。碳酸铅在 315 °C 分解为氧化铅, 然后在真空下用木炭还原脱硫的铅膏, 于 850 °C、20 Pa 条件下真空热还原 45 min 时, 还原率和铅直收率分别为 98.13% 和 99.77%。Xie 等<sup>[27]</sup> 研究了采用 NaOH 进行铅膏

预脱硫和脱硫铅膏低温熔炼的工艺, 发现高压脱硫比常压脱硫更有效, 硫在高压条件下的去除率为 99.1%; 采用淀粉作为还原剂, 在 700 °C 熔炼, 可使铅回收率达到 93%。Yu 等<sup>[28]</sup> 分别以 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为铅膏脱硫剂, 发现 NaOH 的脱硫效率可以达到 99.3%, 比  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  更高, 但由于  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  可溶于高浓度 NaOH 溶液, 易导致铅损失过大<sup>[29]</sup>。

Zhang 等<sup>[30]</sup> 研究发现, 在铅膏预脱硫过程中, 脱硫产物碳酸铅会在硫酸铅颗粒表面形成包裹层, 阻碍脱硫反应的进行, 并提出了“表面更新”机制, 开发了一种高效的碳酸钠脱硫方法, 发明了表面强制更新预脱硫技术, 开发了成套的装备, 铅膏处理能力有 10 t/h、15 t/h、20 t/h 等多个系列。在 pH = 8 ~ 10、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{PbSO}_4$  物质的量比 1.00 ~ 1.10:1、常温条件下反应 40 min, 即可使残硫率低于 0.5%, 大幅提高了预脱硫效率, 打破了行业铅膏预脱硫不彻底、反应慢的技术装备瓶颈, 使我国再生铅行业铅膏预脱硫-低温熔炼工艺技术得以工业应用。

至此, 我国再生铅行业形成了以清洁生产为特征的第二代技术装备, 以自动破碎分选为基础、表面强制更新铅膏预脱硫关键技术为核心、脱硫铅膏低温熔炼为主体, 能耗、物耗和产排污指标均达到行业现行的清洁生产标准。但我国钠碱贵而钠盐贱的产业现实长期存在, 铅膏钠法预脱硫环节的经济效益不佳, 致使该技术在行业推广应用受到限制。

### 2.2.2 废铅膏铵法预脱硫-低温熔炼技术与装备

我国产业门类齐全, 可用于铅膏预脱硫的碱性物质很多, 尤其铵类物质, 不仅能转化硫酸铅, 副产物硫酸铵用作农肥的销售也很好。业界系统研究并形成了铵法预脱硫技术, 采用碳酸氢铵或碳酸铵作为脱硫剂, 典型的铅膏铵法预脱硫工艺流程如图 5

所示。

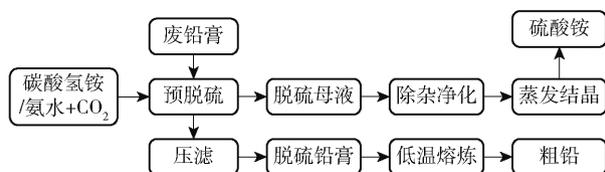


图5 废铅膏铵法预脱硫工艺流程

Fig. 5 Pre-desulfurization process flow of waste lead paste by ammonium method

郭光辉等<sup>[31]</sup>研究发现,在温度 35 ℃、反应时间 120 min、液固质量比 5:1 的条件下,不同  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  用量对废铅膏的脱硫率影响较大。当  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  用量为化学计量的 2 倍 [ $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)/n(\text{PbSO}_4) = 2$ ] 时,铅膏的脱硫率可达到 99%。舒月红等<sup>[32]</sup>对比研究了碳酸钠、碳酸氢铵和碳酸铵的脱硫效率,研究结果表明,以碳酸钠为脱硫剂,在优化的反应条件下,脱硫率达到 97.08%,碳酸钠的利用率为 66.45%。碳酸氢铵和碳酸铵在最佳反应条件下,对铅膏的脱硫率分别可达到 93.96%、92.90%。Liu 等<sup>[33]</sup>采用了上述 3 种不同脱硫剂,对相同条件下铅膏的脱硫工艺进行了比较研究,发现 C/S 摩尔比对脱硫效果起着重要作用。

碳酸氢铵的脱硫效率虽然略低于碳酸钠或碳酸铵,但其具有极大的价格优势,经济效益显著,应用前景更为乐观。但碳酸氢铵脱硫也存在硫酸铅被反应产物包裹的问题,另外脱硫过程产生的大量  $\text{CO}_2$  会导致脱硫体系体积膨胀严重<sup>[34]</sup>。张俊丰等<sup>[3]</sup>针对脱硫慢和体积膨胀的难题开展了研究,将铅膏置于循环管式反应器中进行脱硫反应,并研发了柔性粒子研磨<sup>[35]</sup>、刚性粒子研磨<sup>[36]</sup>和反应颗粒间相互碰撞<sup>[37]</sup>等铅膏颗粒表面强制更新的技术,利用碰撞和摩擦作用力,使脱硫产物包裹层被破坏并即时脱落,达到深度预脱硫的效果,大幅提高了反应效率,40 min 内即可将铅膏中的硫含量降低至 0.5% 以下。开发的废铅膏碳酸氢铵法脱硫新技术与装备<sup>[38]</sup>,同步解决了反应颗粒表面成壳阻碍反应和反应体积剧烈膨胀两个难题<sup>[39]</sup>,并实现了从富铅母液中结晶出高品质农肥级硫酸铵,突破了行业脱硫亏损的困局<sup>[40-41]</sup>。目前,采用铅膏预脱硫-低温熔炼工艺的中国再生铅企业(如骆驼集团、天津东邦等),基本都是使用的上述碳酸氢铵法预脱硫及高品质硫酸铵回收技术与装备,已出口到发达国家和地区 20 多套,每年处理能力为 5 万~20 万 t 废铅膏。较铅膏

直接高温熔炼,该工艺的铅尘、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、二噁英、含铅固废和二氧化碳等产生量显著下降,经济效益提升明显,极大激发了行业应用第二代清洁再生铅技术的积极性<sup>[11]</sup>。铅膏预脱硫与回转炉低温熔炼的组合技术与应用已经很成熟,具有显著的减污降耗优势,但铅膏预脱硫与侧吹炉熔炼组合的工艺与技术仍有待深入研究,直至形成稳定且有优势的工业集成系统。

### 3 废铅酸蓄电池铅膏湿法回收技术

行业第一代、第二代技术尽管在不断推动行业进步,但在铅膏熔炼环节,依然要消耗大量能源和物质,除了产排 Pb、 $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$ ,还产生了炉渣等废弃物,必须妥善处理。因此,许多学者研究了更加清洁的废铅膏湿法回收技术,主要包括电化学转化法和化学转化法,旨在避免熔炼以降低能耗和减排污染物、提高产物附加值等。

#### 3.1 废铅膏电化学转化技术

电化学转化法是一种污染物削减潜力较大的铅回收工艺,主要包括粗铅电解精炼法、铅膏溶解-电沉积法和铅膏直接固相电解法。

##### 3.1.1 粗铅电解精炼技术

电解精炼方法生产高纯度铅已有一些研究与应用<sup>[42-43]</sup>。大多数电解精炼工艺使用 Betts 工艺,将含有硅氟酸/硼氟酸和氟硅酸铅的溶液作为电解液,将粗铅铸锭作为阳极板,铅在电流作用下从阴极析出,工艺流程如图 6 所示。在火法精炼中难以去除的铋,在电解精炼过程中能有效去除,生产出纯度高于 99.994% 的铅。纯铅沉积在阴极上,而杂质则在阳极形成层状泥,这些层状泥被收集起来可以进一步提炼,以回收金、银等贵金属和铜、铋等金属。然而,锡的还原电位比铅高,能从阳极溶解并在阴极沉积。电解精炼的主要问题是阴极铅必须进一步火法精炼以氧化去除锡和铋。电解精炼没有铅尘和二氧化硫等排放,但是会有强腐蚀性的硅氟酸和硼氟酸雾产生,同时也会产生大量的废水需要处理。

##### 3.1.2 铅膏溶解-电沉积法技术

铅膏溶解-电沉积法是将铅膏脱硫后溶解在酸中,如  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  或  $\text{HBF}_4$ ,再通过电积将溶解态铅转化为金属铅。Jin 等<sup>[44]</sup>研究了从甲烷磺酸(MSA)介质中电积铅,阴极电流效率大于 99%,通过电沉

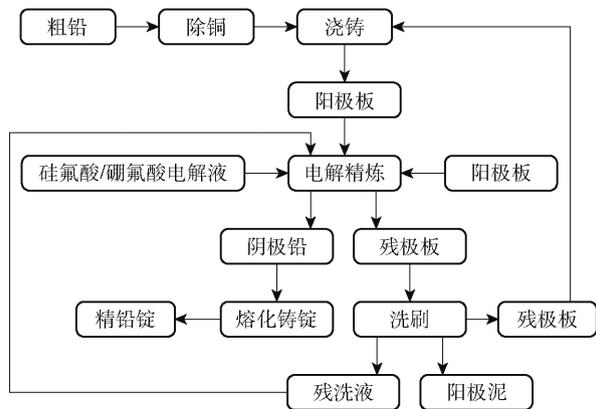


图6 粗铅电解精炼工艺流程

Fig. 6 Process flow of electrolytic refining of crude lead

积得到了99.99%的金属铅。Wu等<sup>[45]</sup>采用甲烷磺酸(MSA)回收白铅矿,然后电积甲烷磺酸铅电解液。精矿首先通过酸浸过滤,然后加入碳酸钠对以 $\text{PbSO}_4$ 为主的残渣部分进行脱硫,脱硫渣采用MSA浸出铅。研究表明,在脱硫和MSA浸出阶段可回收98%的铅,阴极电流效率可达99%,生产吨铅能耗约530 kWh。在电积过程中,浓度为2.5 g/L的木质素磺酸钙对沉积后铅的形貌有显著影响。虽然此方法处理对象为白铅矿,但废铅膏与白铅矿中的主要成分相似,也可作为废铅酸蓄电池资源回收应用的参考。张正洁<sup>[46]</sup>提出了一种由脱硫、氢氧化钠浸出、电积过程组成的工艺,铅的回收率可达98%,生产吨铅能耗小于600 kWh。Zhang等<sup>[47]</sup>将脱硫铅膏和铅栅溶解在 $\text{HClO}_4$ 溶液中,生成 $\text{HClO}_4\text{-Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液,然后通过电解获得金属铅并使 $\text{HClO}_4$ 得到再生。该方法的铅浸出率可达98.5%以上,生产吨铅电解能耗仅为500 kWh,铅产品纯度可达99.9991%。该团队还研究了基于氢-铅氧化物燃料电池回收纯铅的绿色湿法新工艺,该方法已经完成了中试验证,可以得到高纯铅(99.9992%),铅回收效率为99.5%<sup>[48-49]</sup>。

### 3.1.3 铅膏直接固相电解技术

铅膏直接固相电解法是指将废铅膏固定在阴极板上,直接在电解槽中进行电解,将铅膏中的铅组分在阴极转化为金属铅<sup>[50-51]</sup>。Owaisa<sup>[52]</sup>认为与电沉积技术相比,直接电解铅膏的电流效率更高,能耗更低。Lu等<sup>[53]</sup>开发了一种用于回收铅的固相电解方法,首先将铅膏填涂在不锈钢阴极上,采用氢氧化钠

溶液作为电解液,发现较为合适的电压是1.4~2.2 V。马旭等<sup>[54]</sup>将脱硫后的铅膏作为阴极,在 $\text{NaOH}$ 溶液中进行恒流电解,在适宜条件下,电流密度可以达到700~2000  $\text{A}/\text{m}^2$ ,甚至更高。王维等<sup>[55]</sup>在 $\text{NaOH}$ 直接固相电解法的基础上,添加了钠离子交换膜,以避免铅离子从阳极析出,在温度55  $^\circ\text{C}$ 、 $\text{NaOH}$ 浓度15%、电流密度585  $\text{A}/\text{m}^2$ 条件下,电流效率可以达到91%。也有学者研究了以稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为电解液,并在温度40  $^\circ\text{C}$ 左右进行电解,铅的回收率可达95%以上<sup>[56-57]</sup>。Soundarrajan等<sup>[29]</sup>在电解过程中以醋酸溶液作为阳极室电解液,醋酸铵和硝酸溶液作为中间室电解液,硝酸钾作为阴极电解液,阳极和中间室之间放置Nafion膜,阴极和中间室之间放置琼脂膜,防止氧气从阳极室扩散到中心室,而 $\text{H}^+$ 可以进入中间室并有利于 $\text{PbSO}_4$ 的离解,硫酸盐和 $\text{Pb}^{2+}$ 离子分别扩散到阳极和阴极室,从而能够有效回收铅。据报道<sup>[58]</sup>,位于美国加州的Aqua Metals公司开发了一种铅膏直接电解工艺,比传统铅冶炼工艺的能耗更少,位于内华达州麦卡伦的精炼厂在2016年首次生产了99.99%纯度的铅锭。

### 3.2 废铅膏化学转化技术与装备

虽然电化学转化法将废铅膏回收制成了高纯度的金属铅,并减少了 $\text{SO}_2$ 和 $\text{Pb}$ 的直接排放,但大多电耗高,成本居高不下。另外,电化学转化法生产的是纯铅,仍需要重新熔化和铸造成铅锭,然后通过球磨法或气相氧化法来制造新电池的 $\text{PbO}$ 前体,流程长且存在铅尘排放环节。为了解决电化学转化法处理铅膏存在的缺陷,对于铅膏化学转化法的研究成为接续的热点。

将铅膏浸出处理后低温煅烧的研究较多。杨家宽等<sup>[59]</sup>,Sonmez等<sup>[60]</sup>,Zhu等<sup>[61]</sup>研究了过氧化氢-柠檬酸钠法回收铅膏,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,含铅前驱体在空气或氮气气氛中低温煅烧后,得到可用于铅酸蓄电池制造的新型氧化铅材料。该技术的工艺流程如图7所示,已完成中试试验,废铅膏中的硫酸铅几乎能被完全转化,中试得到的柠檬酸铅前体中硫酸根的含量小于0.2%。王玉等<sup>[62]</sup>首先用 $\text{NaCl}$ 和 $\text{HCl}$ 溶液处理铅膏,然后进行结晶和过滤,研究发现 $\text{NaCl}$ 含量对 $\text{PbSO}_4$ 的反应和 $\text{PbCl}_2$ 的溶解有积极的影响,在70  $^\circ\text{C}$ 条件下浸出2 h,浸出效率可达99.3%。Gao等<sup>[63]</sup>研究了纯甲醇溶剂在140  $^\circ\text{C}$ 下对

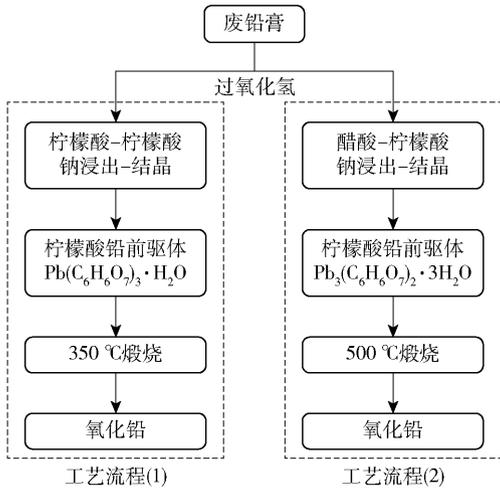


图7 柠檬酸钠法处理废铅膏的湿法工艺流程

Fig. 7 Wet process for treating waste lead paste by sodium citrate method

PbO<sub>2</sub>进行热处理,获得 PbO 和碱式碳酸盐的混合物,然后在 500 °C 煅烧得到 PbO 粉末,该氧化铅材料具有较高的放电能力。Ma 等<sup>[64]</sup>使用 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 处理铅膏,可获得 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体,前驱体通过煅烧可得到具有一定电化学活性的 PbO。

Pan 等<sup>[65-66]</sup>研究了硫酸亚铁-氢氧化钠法回收铅膏,采用催化转化、脱硫、重结晶等工艺,从废铅膏和铅栅中直接回收高纯 PbO,工艺流程如图 8 所示。以 FeSO<sub>4</sub> 作为催化剂,将铅膏中的铅组分转化为 Pb-SO<sub>4</sub>,所得 PbSO<sub>4</sub> 在 NaOH 热溶液中进行脱硫溶解得到 Na<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>,并通过冷却结晶生成 PbO,再通过重结晶得到纯度大于 99.9% 的高纯 PbO。该方法已完成中试阶段的验证,得到的 PbO 具有较高的电化学活性,在循环试验的前 350 次充放电循环中,回收的高纯度 α-PbO 的电化学性能略优于现有岛津球磨法制备的氧化铅粉。该方法药剂消耗少,但是铁杂质的引入可能会对氧化铅电池的性能产生不利影响。Smith 等<sup>[67-68]</sup>研究了羧酸法回收铅膏中铅,首先用 NaOH 溶液在 60 ~ 70 °C、pH 大于 12 的条件下将铅膏转化为 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,再利用羧酸和醛类还原剂将 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 转化为羧酸铅,再与碱性氢氧化物在 50 ~ 100 °C 反应制成 PbO。

上述几种方法都存在药剂价格昂贵、处理能力偏小、副产物价值低等问题,离实际生产尚有一些差距。

由于废铅膏中的铅以多种化合价态存在,回收铅需要将不同价态的铅转化为均一价态的铅,这个

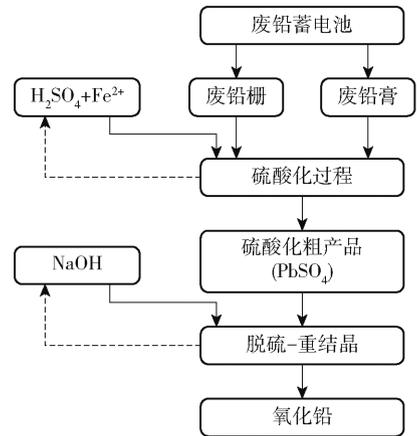


图8 氢氧化钠法处理废铅膏的湿法工艺流程

Fig. 8 Wet process for treating waste lead paste by sodium hydroxide method

过程往往需要消耗较多过氧化氢、亚硫酸盐、草酸等氧化还原药剂,成本较高。Chen 等<sup>[69]</sup>,张俊丰等<sup>[70]</sup>,曹靖等<sup>[71]</sup>从工业应用的视角出发,将废铅膏免冶炼湿法转化工艺分成杂质分离、硫转化和铅转化 3 个任务,并针对性地开展模块化的产业技术攻关,在杂质精细分离的基础上,提出了亚硝酸钠-碳酸氢铵法回收铅膏,以亚硝酸钠作为铅转化剂使得铅膏铅组分内耦合价态均一,转化工艺路线如图 9 所示。该工艺间接温和地实现了 PbO<sub>2</sub> 和 Pb 之间的转化,不额外添加氧化剂和还原剂、不额外消耗热能,减少了铅转化过程中氧化和还原药剂的消耗。

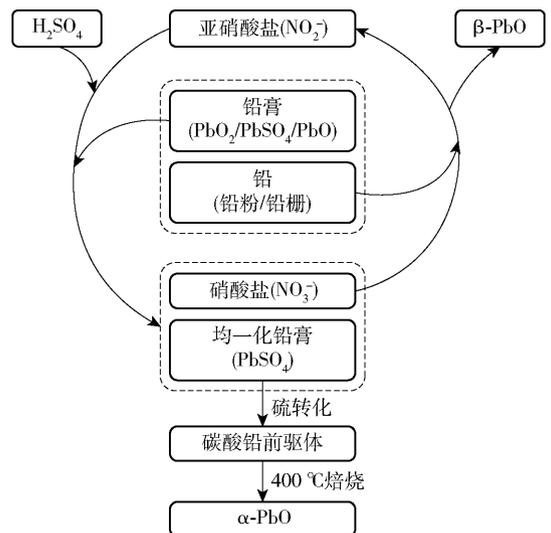


图9 铅膏组分内耦合转化工艺流程

Fig. 9 Process flow of internal coupling transformation of lead paste components

中试生产得到的氧化铅产品纯度高,电化学性能较好,制备的电池循环寿命可达480次以上。

## 4 废铅酸蓄电池铅膏干湿联合处理新工艺

为了进一步提高铅膏的回收效益,张俊丰团队在以精细除杂、铵法预脱硫和铅膏组分内耦合转化技术的基础上,提出了将铅膏进行分类并实施干湿联合处理的新思路,工艺路线如图10所示。依据“宜火则火、宜水则水”的原则,首先将废铅膏强制分类得到适合生产PbO的净铅膏(纯硫酸铅)和适合生产火法铅的杂铅膏(主体为 $\text{PbSO}_4$ ,含Ba、Ca等少量杂质)。强制分类过程为:以 $\text{NaNO}_2$ 作为分类助剂,在酸性条件下,将废铅膏中 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 和Pb发生反应并转化为 $\text{Pb}^{2+}$ 形态,实现与Ba、Ca等杂质的分离, $\text{Pb}^{2+}$ 再与硫酸反应得到 $\text{PbSO}_4$ (即净铅膏), $\text{NaNO}_2$ 可循环使用。净铅膏通过铵法深度预脱硫反应得到碳酸铅前驱体,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解可得到杂

质含量低于0.03%的氧化铅产品。将废铅膏中 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 和Pb提取后,剩下的部分即为杂铅膏,通过铵法预脱硫-低温熔炼技术转化为粗铅。该工艺避开 $\text{BaSO}_4$ 等杂质与 $\text{PbSO}_4$ 湿法分离困难的问题,将 $\text{BaSO}_4$ 与 $\text{PbSO}_4$ 混合物进行火法处置,而将 $\text{PbO}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{PbO}_2$ 等的混合物采用湿法工艺制备 $\text{PbO}$ 。工艺采用铅膏脱硫母液硫酸铵溶液蒸发的冷凝水作为铅膏转化的介质,既避免采购纯水,也省去了冷凝水脱氨氮的处置,系统的资源能源利用效率很高。

该干湿联合处理工艺已经形成了系统的技术装备,并经过了2万t/a铅膏的工业试验运行,有望形成行业第三代以绿色低碳为特征的技术装备。该技术以智能破碎为前提、以铅膏组分内耦合转化铅价态为核心,以化学转化硫和铅为主体,显著降低了能耗,提升了经济效益,减少了大气污染物与二氧化碳的产生和排放,有望推动行业的绿色低碳发展。

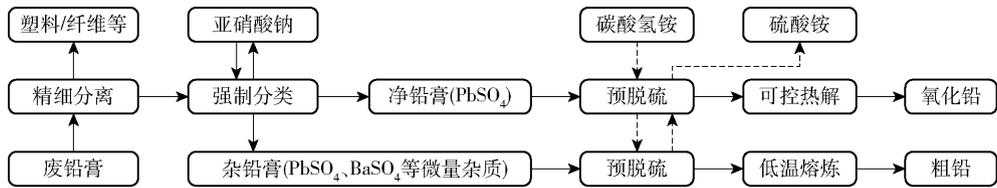


图10 基于铅膏强制分类的干湿联合处理工艺流程

Fig. 10 Dry-wet combined treatment process based on forced classification of lead paste

## 5 废铅酸蓄电池资源化技术的效益分析

### 5.1 经济效益

废铅酸蓄电池回收行业中研究与应用较多的几种典型铅膏回收技术的铅回收率、能耗、副产物和回收成本的对比分析如表1所示。铅回收率是影响收益的重要因素,每提高一个百分点的回收率,吨铅收益增加150~200元。从表1可知,3种典型化学转化法的铅回收率均可达到99%以上,相比火法提高了约一个百分点。而电化学转化法由于受转化效率的影响,少部分硫酸铅难以完全转化,导致铅回收率相对较低。电化学转化法虽然没有高温冶炼环节,但需要消耗大量的电能,同时还要进行铅熔炼或铸锭工序,较火法熔炼综合能耗仅下降了15%~20%。而化学转化法由

于无需熔炼和电解,较火法的综合能耗降低了60%以上。另外,在硫转化方面,硫转化副产物是一个非常值得关注的方面。采用铵法硫转化得到硫酸铵副产物的经济价值相对较高,更符合国内、国际的市场需求;硫酸销售则受市场影响很大,总体上盈利能力不强。侧吹炉熔炼-烟气制酸、铵法预脱硫-低温熔炼(回转炉)和亚硝酸钠-碳酸氢铵法回收吨铅成本能达到低于800元/水平,硫酸亚铁-氢氧化钠法回收吨铅成本也可以控制在1000元以下。在这几种方法中,侧吹炉熔炼-烟气制酸和铵法预脱硫-低温熔炼工艺已经实现了大范围工业生产。电化学转化法等技术由于成本过高,暂时难以推广应用。硫酸亚铁-氢氧化钠法和亚硝酸钠-碳酸氢铵法虽然还没有得到规模化应用,但技术优势明显,成本也达到了其他通常使用技术

表1 几种典型铅膏回收技术对比分析

Table 1 Comparative analysis of several typical lead paste recovery technologies

铅膏回收技术		铅回收率/%	吨铅能耗(标煤)/kg	副产物	吨铅回收成本/元
直接高温熔炼	回转炉熔炼-烟气钙法脱硫	>98	<180	硫酸钙	1 100 ~ 1 300
	侧吹炉熔炼-烟气制酸		<140	硫酸	600 ~ 700
预脱硫-低温熔炼 (回转炉)	钠法预脱硫	>98.5	<130	硫酸钠	1 100 ~ 1 300
	间接钙法预脱硫		<130	硫酸钙	900 ~ 1 100
	铍法预脱硫		<130	硫酸铍	700 ~ 800
电化学转化法	电沉积	>98	<100	硫酸钠	1 200 ~ 1 400
	固相电解	>95	<120	硫酸钠	1 300 ~ 1 500
典型化学转化法	过氧化氢-柠檬酸钠法	>99		硫酸钠	>2 000
	硫酸亚铁-氢氧化钠法	>99.5	<50	硫酸钠	900 ~ 1 000
	亚硝酸钠-碳酸氢铵法	>99.5		硫酸铍	650 ~ 800

的水平。值得一提的是基于亚硝酸钠-碳酸氢铵法的干湿联合技术,因为引进了系统性的工程技术思维,工业试验测算的吨铅回收成本已低于700元,更有潜在优势。

## 5.2 环境效益

不同废铅酸蓄电池铅膏回收技术的污染物及CO<sub>2</sub>排放情况如表2所示,可知将废铅膏直接进行高温熔炼产生的污染较大,铅膏预脱硫-低温熔炼工艺则较为清洁,较铅膏高温熔炼,产生的铅尘、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、二噁英和CO<sub>2</sub>分别降低了50%~60%、65%~75%、40%~50%、70%~80%和35%~45%。铅膏电化学转化法相比预脱硫-低温熔炼

工艺,可进一步减少大气污染物的产生,铅尘和CO<sub>2</sub>分别又降低了70%~80%和80%以上(主要来自铅精炼或铸锭环节),无SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和二噁英等产生,但须使用酸或碱作为电解液,回收吨铅会产生50~100g的酸雾或碱雾,若电能来自化石燃料燃烧发电,综合环境效益又将大幅下降。前述3种典型化学转化法的环境效益相当,相比预脱硫-低温熔炼工艺,可减少铅尘和CO<sub>2</sub>的产排分别达到90%和80%以上(主要来自于氧化铅的焙烧和包装环节)。总体而言,废铅膏从高温熔炼向低温熔炼、免冶炼技术的迭代创新,可逐步提高行业的绿色低碳水平。

表2 不同废铅膏回收工艺生产1t铅的大气污染物及CO<sub>2</sub>排放情况Table 2 Air pollutants and CO<sub>2</sub> emissions from different waste lead paste recovery processes

废铅膏回收技术		铅尘/g	SO <sub>2</sub> /g	NO <sub>x</sub> /g	二噁英/mgTEQ	酸雾或碱雾/g	CO <sub>2</sub> /kg
直接高温熔炼	排放量	8~10	700~800	900~1 000	0.20~0.25	—	450~550
	排放量	3~5	200~300	500~600	0.05~0.08	—	300~350
预脱硫-低温熔炼	较高温熔炼工艺下降率	50%~60%	65%~75%	40%~50%	70%~80%	—	35%~45%
	排放量	1~2	0	0	0	50~100	<60
电化学转化法	较低温熔炼工艺下降率	70%~80%	100%	100%	100%	—	>80%
	排放量	<0.1	0	0	0	—	<60
化学转化法	较低温熔炼工艺下降率	>90%	100%	100%	100%	—	>80%

## 6 结论与展望

经过近20年的发展,我国自主创新的再生铅行业技术装备经历了机械破碎分选-铅膏规范高温熔炼、自动破碎分选-铅膏低温熔炼、智能破碎分

选-铅膏免冶炼转化3个阶段性的发展,分别形成了第一代、第二代、第三代的行业技术装备,不断满足我国废铅酸蓄电池资源回收行业技术装备时代阶段性的要求,逐步实现了“规范-清洁-绿色”,其中第二代技术装备已经跃居世界领先水平,实现了对

部分国家的“反出口”，部分模块与全系统的应用已经占世界再生铅行业产能近60%。“全系统统筹，全过程调控”是废铅膏资源绿色低碳回收的必要技术思路，而再生铅全过程“模块化、积木式”的技术装备创新与应用模式是行业技术装备不断迭代升级的必要保障，也是成功经验。

在“双碳”目标和行业技术绿色发展的要求下，仍需要基于先进再生铅技术优化铅产业结构，并完善和突破以下几个方面的内容。

1) 突破破碎分选装备的智慧化升级，进一步提高破碎混料的分选水平(尤其是塑料外壳的分选技术)，提高铅组分、塑料和隔板等资源的利用率。

2) 发展铅膏脱硫转化的高效高值化技术，进一步降低脱硫剂的投入，提高硫的转化效率和副产物的回收效益。

3) 研究侧吹炉熔炼法处理脱硫铅膏技术，目前工业实践已证实铅膏预脱硫有助于降低回转炉熔炼成本，侧吹炉相比回转炉更具节能优势，若能将脱硫铅膏采用侧吹炉熔炼回收，将有望进一步降低火法工艺的成本。

4) 废铅膏化学法转化电源材料将是行业持续减污降碳、降耗增效的主攻方向，而紧密结合电池生产技术，提升氧化铅等产品的电化学性能是该法获得广泛应用必要前提。

#### [参考文献]

[1] US Geological Survey. Available from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mcs-2021-lead> [M]. 2021.

[2] WEI M X, MA J, GAO T. Analysis on pollution prevention and control of waste lead battery recycling process[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 651: 042008.

[3] 陈彪, 张俊丰, 黄妍, 等. 废铅蓄电池资源循环技术与污染物及CO<sub>2</sub>源头减排[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2021, 43: 1-7.  
CHEN Biao, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. Resource recycling technology for waste lead-acid batteries followed pollutants and CO<sub>2</sub> reducing at source[J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2021, 43: 1-7.

[4] 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 battery[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022, 9: 9-27.

[5] MA C, SHU Y H, CHEN H Y. Preparation of high-purity lead oxide from spent lead paste by low temperature burning and hydrometallurgical processing with ammonium acetate solution[J]. RSC Advances, 2016, 6: 21148-21155.

[6] 刘伟锋, 张坤坤, 邓循博, 等. 类铝冶金的废铅膏低温还原清洁冶炼铅的技术思路[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29: 810-820.  
LIU Weifeng, ZHANG Kunkun, DENG Xunbo, et al. Technical idea on lead clean reduction smelting of waste lead paste at low temperature referred to aluminum metallurgy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29: 810-820.

[7] XI T, YU G, WU Y F, et al. Management of used lead acid battery in China: Secondary lead industry progress, policies and problems[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2014, 93: 75-84.

[8] 李信生, 吴光辉, 王振云, 等. 一种废旧免维护铅酸蓄电池的破碎分离工艺: CN201410363048.9[P]. 2014-07-28.  
LI Xincheng, WU Guanghui, WANG Zhenyun, et al. A crushing and separation process for waste maintenance free lead acid batteries: CN201410363048.9[P]. 2014-07-28.

[9] 王振云, 唐伏祥, 吴光辉, 等. 一种复杂铅酸蓄电池预破碎装置: CN201510276082.7[P]. 2015-05-27.  
WANG Zhenyun, TANG Fuxiang, WU Guanghui, et al. A pre crushing device for complex lead-acid batteries: CN201510276082.7[P]. 2015-05-27.

[10] 陈彪, 张俊丰, 黄妍, 等. 一种铅蓄电池破碎塑料强制清洗方法和装置: CN201911154993.7[P]. 2019-11-22.  
CHEN Biao, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. A forced cleaning method and device for broken plastic of lead battery: CN201911154993.7[P]. 2019-11-22.

[11] 陈彪, 张俊丰, 黄妍, 等. 废铅膏预脱硫及再生铅行业大气污染物减排[C]//西安: 第二十五届大气污染防治技术研讨会. 2021: 180-185.  
CHEN Biao, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. Pre desulfurization of waste lead paste and emission reduction of air pollutants in regenerated lead industry[C]//Xi'an: The 25th Technical Conference on Air Pollution Control. 2021: 180-185.

[12] 张俊丰, 曹靖, 黄妍. 一种连续型铅膏筛分方法和装置: CN201810325227.1[P]. 2018-09-11.  
ZHANG Junfeng, CAO Jing, HUANG Yan. A continuous lead paste screening method and device: CN201810325227.1[P]. 2018-09-11.

[13] 曹靖, 胡承康, 张俊丰, 等. 一种粗铅膏除杂的方法: 201811530156.5[P]. 2018-12-14.  
CAO Jing, HU Chengkang, ZHANG Junfeng, et al. A method of removing impurities from coarse lead paste: 201811530156.5 [P]. 2018-12-14.

[14] LI L, ZHU X F, YANG D N, et al. Preparation and characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203: 274-282.

[15] 赵振波, 卢高杰, 陈选远. 废铅酸电池铅膏的火法低温脱硫熔炼技术研究[J]. 世界有色金属, 2019(18): 6-7.  
ZHAO Zhenbo, LU Gaojie, CHEN Xuanyuan. Study on pyrodesulfurization smelting technology of waste lead acid battery paste

- [J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(18): 6-7.
- [16] 陈友强. 浅议粗铅火法精炼工艺[J]. *有色冶金设计与研究*, 2005, 26: 8-11.
- CHEN Youqiang. A discussion on pyrometallurgical refining technique for crude lead[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2005, 26: 8-11.
- [17] 高林霞. 柠檬酸湿法回收废铅膏过程中的杂质转化及其对电池性能影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- GAO Linxia. Behavior of the impurities in recovery process of spent lead-battery paste leaching with the citric acid and its impacts on the battery performance[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [18] 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 Junqing, BIAN Yaru. Development and current situation of the recovery technology for lead acid battery[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2014, 41(3): 1-14.
- [19] 刘军, 刘燕庭. 富氧侧吹直接炼铅工艺研究与应用[J]. *中国有色冶金*, 2013, 42: 34-36, 39.
- LIU Jun, LIU Yanting. Research and application of oxygen-enriched side-blown direct lead smelting process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2013, 42: 34-36, 39.
- [20] 宋光辉, 张乐如. 氧气侧吹直接炼铅新工艺的开发与应用[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2005(3): 2-5.
- SONG Guanghui, ZHANG Leru. Development and application of lead direct smelting with oxygen side-blowing[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2005(3): 2-5.
- [21] LYAKOV N K, ATANASOVA D A, VASSILEV V S, et al. Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171: 960-965.
- [22] ZHANG Q. The current status on the recycling of lead-acid batteries in China[J]. *International journal of electrochemical science*, 2013, 8: 6457-6466.
- [23] SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO<sub>2</sub>[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95: 53-60.
- [24] LI Y, YANG S H, TASKINEN P, et al. Novel recycling process for lead-acid battery paste without SO<sub>2</sub> generation-Reaction mechanism and industrial pilot campaign[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 217: 162-171.
- [25] HU Y J, TANG C B, TANG M T, et al. Reductive smelting of spent lead-acid battery colloid sludge in a molten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> salt[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(8): 798-803.
- [26] MA Y J, QIU K Q. Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction[J]. *Waste Management*, 2015, 40: 151-156.
- [27] XIE B Y, YANG T Z, LIU W F, et al. Recovery of lead from spent lead paste by pre-desulfurization and low-temperature reduction smelting[J]. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 2020, 72: 3195-3203.
- [28] 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*, 2018, 210. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.1011.1133>.
- [29] SOUNDARRAJAN C, SIVASANKAR A, MARUTHAMUTHU S, et al. Improved lead recovery and sulphate removal from used lead acid battery through Electrokinetic technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217-218: 452-456.
- [30] ZHANG J F, YI L, YANG L C, et al. A new pre-desulfurization process of damped lead battery paste with sodium carbonate based on a "surface update" concept[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 160: 123-128.
- [31] 郭光辉, 曹新, 刘芳芳. 化学转化法处理废铅酸电池铅膏制备超细氧化铅[J]. *现代化工*, 2015, 7: 66-68, 70.
- GUO Guanghui, CAO Xin, LIU Fangfang. Preparation of ultra-fine lead oxide from spent lead pastevia chemical conversion[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 7: 66-68, 70.
- [32] 舒月红, 马成, 高倩, 等. 碳酸盐对废铅酸蓄电池中铅膏脱硫转化的研究[J]. *蓄电池*, 2014(6): 248-252, 257.
- SHU Yuehong, MA Cheng, GAO Qian, et al. Study on desulfurization process of lead paste of used lead-acid batteries with carbonate as desulfurizer[J]. *Chinese LABAT Man*, 2014(6): 248-252, 257.
- [33] LIU W K, QIN Q W, LI D Q, et al. Lead recovery from spent lead acid battery paste by hydrometallurgical conversion and thermal degradation[J]. *Waste Management & Research*, 2019, 38: 263-270.
- [34] 廖从银, 张行祥, 黄妍, 等. 废铅膏铵法预脱硫技术的工业应用[J]. *绿色科技*, 2020(14): 173-175.
- LIAO Congyin, ZHANG Xingxiang, HUANG Yan, et al. Industrial application of waste lead paste ammonium pre desulfurization technology[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2020(14): 173-175.
- [35] 范伟, 张俊丰, 刘磊, 等. 一种基于气液混流的铅膏脱硫方法: CN201610174292. X[P]. 2016-03-24.
- FAN Wei, ZHANG Junfeng, LIU Lei, et al. A lead paste desulfurization method based on gas liquid mixed flow: CN201610174292. X[P]. 2016-03-24.
- [36] 王振云, 李信生, 范伟, 等. 一种铅膏湿法强制脱硫工艺: CN201310540070. 1[P]. 2013-11-05.
- WANG Zhenyun, LI Xincheng, FAN Wei, et al. A wet forced desulfurization process of lead paste: CN201310540070. 1[P]. 2013-11-05.
- [37] 张俊丰, 易亮, 曹靖. 一种基于节流自碰撞的铅膏脱硫方法: CN201510841686. 1[P]. 2015-11-28.
- ZHANG Junfeng, YI Liang, CAO Jing. A lead paste desulfurization method based on throttling self-collision: CN201510841686.

- 1 [P]. 2015 - 11 - 28.
- [38] 黄妍, 麻洋, 张俊丰, 等. 一种铅膏碳酸氢铵脱硫方法和装置: CN201811242176. 2 [P]. 2018 - 10 - 24.  
HUANG Yan, MA Yang, ZHANG Junfeng, et al. A lead paste ammonium bicarbonate desulfurization method and device; CN201811242176. 2 [P]. 2018 - 10 - 24.
- [39] 张俊丰, 麻洋, 黄妍, 等. 一种碳酸氢铵加干料的铅膏脱硫方法和装置: CN201811231066. 6 [P]. 2018 - 10 - 22.  
ZHANG Junfeng, MA Yang, HUANG Yan, et al. A lead paste desulfurization method and device with ammonium bicarbonate and dry material; CN201811231066. 6 [P]. 2018 - 10 - 22.
- [40] 张俊丰, 麻洋, 黄妍, 等. 一种铅膏脱硫与烟气脱硫协同的碳酸氢铵脱硫方法和装置: CN201811231119. 4 [P]. 2018 - 10 - 22.  
ZHANG Junfeng, MA Yang, HUANG Yan, et al. A method and device for ammonium bicarbonate desulfurization coordinated by lead paste desulfurization and flue gas desulfurization; CN201811231119. 4 [P]. 2018 - 10 - 22.
- [41] 廖从银, 张行祥, 陈彪, 等. 铅膏脱硫母液制备硫酸铵技术的生产实践 [J]. 中国机械, 2020: 103 - 104.  
LIAO Congyin, ZHANG Xingxiang, CHEN Biao, et al. Production practice of preparation of ammonium sulfate from lead paste desulfurization mother liquor [J]. Machine China, 2020: 103 - 104.
- [42] GARCHE J, KARDEN E, MOSELEY P T, et al. Lead-acid batteries for future automobiles [M]. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles, 2017.
- [43] 宋赞. 高杂质粗铅精炼实践 [J]. 中国有色冶金, 2011, 40(6): 17 - 19.  
SONG Zan. Practice of refining lead bullion with high impurity [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(6): 17 - 19.
- [44] 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.
- [45] WU Z, 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.
- [46] 张正洁. 利用废铅膏制取超细 PbO 粉体工艺 [J]. 蓄电池, 2012, 49: 195 - 197.  
ZHANG Zhengjie. The process of using waste lead paste to produce ultrafine PbO powder [J]. Chinese LABAT Man, 2012, 49: 195 - 197.
- [47] ZHANG X, SUN Y Z, PAN J Q. A clean and highly efficient leaching- electrodeposition lead recovery route in HClO<sub>4</sub> solution [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12: 6966 - 6979.
- [48] PAN J Q, CHAO Z, SUN Y Z, et al. A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 19: 70 - 72.
- [49] PAN J Q, SUN Y Z, LI W, et al. A green lead hydrometallurgical process based on a hydrogen-lead oxide fuel cell [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2178.
- [50] 祁国恕, 张正洁, 陈扬. 固相电还原回收铅电化学基本机理研究 [C]. 南宁: 中国环境科学学会学术年会, 2012.  
QI Guoshu, ZHANG Zhengjie, CHEN Yang. Study on electrochemical mechanism of lead recovery by solid state electroreduction [C]. Nanning: Annual Academic Meeting of Chinese Academy of Environmental Sciences, 2012.
- [51] 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, 16 - 17.  
LU Keyuan. Solid state electrolysis—a new technology for regenerating lead [J]. Nonferrous metals recycling and utilization, 2005, 16 - 17.
- [52] OWAISA. Direct electrolytic refining of lead acid battery sludge [J]. BHM Berg und Huttenmannische Monatshefte, 2015, 160: 134 - 144.
- [53] LU K. Solid electrolytic method - A new technology of regenerated lead [J]. NonFerr Met Recycl Util, 2006, 12: 16 - 17.
- [54] 马旭, 王顺兴, 李晓燕. 固相电解法从废铅酸蓄电池中回收铅 [J]. 材料研究与应用, 2008(2): 141 - 144.  
MA Xu, WANG Shunxing, LI Xiaoyan. Recycling of lead from the wasted lead-acid battery by solid phase electrolysis [J]. Materials Research and Application, 2008(2): 141 - 144.
- [55] 王维, 郑更银. 直接电解废铅酸蓄电池中铅膏提取铅的工艺研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2013(7): 13 - 16.  
WANG Wei, ZHENG Gengyin. Technical study on lead extraction from lead paste of waste lead-acid batteries by direct electrolysis process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(7): 13 - 16.
- [56] 贾雷克, 贾立克. 全湿法酸性电解固相原位还原废蓄电池铅清洁回收方法: CN200610038298.0 [P]. 2006 - 02 - 15.  
JIA Leike, JIA Like. Clean recovery method of lead from waste battery by wet acid electrolytic solid phase in-situ reduction; CN200610038298.0 [P]. 2006 - 02 - 15.
- [57] 潘军青, 孙艳芝, 王远, 等. 酸性湿法电解回收废铅酸蓄电池铅的方法: CN200810114308.3 [P]. 2008 - 06 - 03.  
PAN Junqing, SUN Yanzhi, WANG Yuan, et al. Recovery of lead from waste lead-acid batteries by acid wet electrolysis; CN200810114308.3 [P]. 2008 - 06 - 03.
- [58] LEWIS C R, BRIAN D, RICHARD C, et al. Systems and methods for recovery of lead from lead acid batteries; US201615573356A [P]. 2016 - 05 - 13.
- [59] YANG J K, KUMAR R V, SINGH D P. Combustion synthesis of PbO from lead carboxylate precursors relevant to developing a new method for recovering components from spent lead-acid batteries [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012, 87: 1480 - 1488.
- [60] SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO<sub>4</sub> by citric acid and sodium citrate solution [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 82 - 86.
- [61] ZHU X F, LEI L, LIU J W, et al. Leaching properties of lead

- paste in spent lead-acid battery with a hydrometallurgical process at room temperature[J]. *Environmental Engineering & Management Journal*, 2013, 12: 2175–2182.
- [62] 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.
- [63] GAO P R, LYU W X, ZHANG R, et al. Methanothermal treatment of carbonated mixtures of  $\text{PbSO}_4$  and  $\text{PbO}_2$  to synthesize  $\alpha$ - $\text{PbO}$  for lead acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 363–369.
- [64] MA C, SHU Y H, CHEN H Y. 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.
- [65] PAN J Q, ZHANG X, SUN Y Z, 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: 707–714.
- [66] 潘军青, 宋爽, 马亚强, 等. 一种基于原子经济途径回收废旧铅酸电池生产氧化铅的方法: CN201310084392. X[P]. 2013–03–15.
- PAN Junqing, SONG Shuang, MA Yaqiang, et al. A method of recycling waste lead acid batteries to produce lead oxide based on atomic economy: CN201310084392. X[P]. 2013–03–15.
- [67] SMITH W N, KINSBURSKY S A. Recovery of high purity lead oxide from lead acid battery paste [P]. US: US8323595B1. 2014–01–23.
- [68] SMITH W N, KINSBURSKY S A. Process for obtaining pure litharge from lead acid battery paste [P]. US: US08562923B1. 2013–10–22.
- [69] CHEN B, CAO J, GE F, et al. An innovative synergistic recycling route of spent lead paste and lead grid based on sodium nitrate reuse[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10, 108454.
- [70] 张俊丰, 陈彪, 曹靖, 等. 一种废铅膏中铅与二氧化铅的自耦合反应方法: CN202110787821. 4[P]. 2021–07–13.  
ZHANG Junfeng, CHEN Biao, CAO Jing, et al. A self coupling reaction method of lead and lead dioxide in waste lead paste: CN202110787821. 4[P]. 2021–07–13.
- [71] 曹靖, 张俊丰, 吴光辉, 等. 一种废旧铅酸电池处理回收高纯氧化铅的方法: CN201710388054. 3[P]. 2017–05–27.  
CAO Jing, ZHANG Junfeng, WU Guanghui, et al. A method of recycling high purity lead oxide from waste lead acid batteries: CN201710388054. 3[P]. 2017–05–27.

## Current research and future trends of spent/discarded lead-acid batteries recycling technology

ZHANG Junfeng<sup>1</sup>, CHEN Biao<sup>1</sup>, HUANG Yan<sup>1</sup>, CAO Jing<sup>2</sup>, WU Guanghui<sup>3</sup>

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

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

3. Hunan Jiangye Electromechanical Technology Co., LTD., Shaoshan 411300, China)

**Abstract:** The recycling of spent/discarded lead-acid batteries was highly regarded by the state for a long time, and the recycling technology and equipment have been also improved and upgraded constantly. The paper briefly introduced the technical status of the recycled lead industry, including crushing and separation of waste lead-acid batteries and recovery of waste lead paste resources, described the evolution process of mechanical, automatic and intelligent crushing and sorting of waste lead-acid batteries, and focused on the progress of high temperature smelting, pre-desulfurization and low temperature smelting, smelting-free conversion and other technologies in the recovery of waste lead paste resources. The systematic layout and modular implementation of waste lead-acid battery resource recovery technology and equipment is the fundamental guarantee for the progress of industrial technology and equipment, and intelligent and green conversion is the future development trend, and the technology of intelligent crushing and separation of spent lead-acid batteries and short-flow preparation of lead-based power supply materials from waste lead paste without melting is expected to lead the development of the industry and promote the realization of the carbon peaking and carbon neutrality goals.

**Key words:** spent/discarded lead-acid battery; waste lead paste; resource recycling; hydrometallurgy; melting; desulfurization; dry-wet combination