

废铅酸电池铅膏回收技术的研究进展

杨家宽, 朱新锋, 刘万超, 杨海玉, 肖波

(华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:总结了铅酸蓄电池的发展现状,介绍了废铅酸电池的产生过程以及目前广泛采用的火法冶金工艺铅回收技术。指出现有废铅酸电池火法冶金工艺存在高耗能,排放大量 SO₂ 酸性气体、CO₂ 温室气体以及挥发性铅尘等大气污染物。因此,许多研究者探讨湿法再生铅工艺,其中包括以 RSR 工艺为代表的脱硫转化-还原转化-电积法三段式湿法电积工艺。剑桥大学开发的柠檬酸湿法浸取铅膏的新工艺,铅回收直接制备电池生产用超细 PbO 粉体,为废旧铅酸电池的回收技术提供了一种新的思路。

关键词:废铅酸电池;湿法冶金;再生铅;回收技术

中图分类号:TM912

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)03-0032-06

Review of recovery technology for lead paste from spent lead acid battery

YANG Jia-kuan, ZHU Xin-feng, LIU Wan-chao, YANG Hai-yu, XIAO Bo

(College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The current situation and development of lead acid battery is summarized, the generation process of spent lead acid battery and the recovery technology widely adopted for lead by pyrometallurgy process is introduced. However, the smelting route is associated with the emission of greenhouse gas CO₂, acid rain gas SO₂, and criteria pollutants emission of volatile lead particulates. Therefore, alternative hydrometallurgical routes are investigated by many researchers. As a typical hydrometallurgical process, the three-step hydrometallurgical-electrowinning process is expressed as desulfalization-reduction-electrowinning, such as RSR process. A novel hydrometallurgical process is proposed to recover lead paste with aqueous solution of citric acid developed in University of Cambridge. Moreover, ultrafine lead oxide powder is prepared from spent lead battery, and directly used as PbO powder in the production of new battery.

Key words: spent lead acid battery; hydrometallurgical process; secondary lead; recovery technology

铅的产量在有色金属中仅次于铝、铜、锌,居第 4 位。铅资源一般分为一次资源(即铅矿)与二次资源(即再生铅)。据文献[1]报道,按照目前铅矿资源的储采比,铅矿只有 25~30 年的使用年限。铅矿资源日益枯竭,再生铅的回收已经成为实现铅工业可持续发展的必由之路。

铅的主要用途包括铅酸蓄电池、汽油添加剂、涂料、管材、密封件、焊料等。由于铅的毒性,铅在汽油、涂料、焊料等大部分产品的市场迅速衰减。然而,由于铅酸蓄电池的几乎不可替代的优异性能及高回收率,铅酸蓄电池产品在整个铅市场中一枝独秀,甚至带动整个铅工业的发展[2]。铅酸蓄电池现在的总产值占全部化学电源总产值的一半[3]。从 1960 年到 1999 年,全世界铅酸蓄电池占整个铅市场份额从 28% 增加到 73% 以上,其年耗铅量相应从不足 100 万 t 攀升至 440 万 t 以上[2]。在美国,铅酸蓄电池在 20 世纪 90 年代末期的回收率高达 95% ~

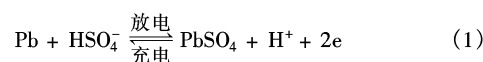
97%,成为回收率最高的商业产品[2]。我国 2000 年统计数据表明,铅酸蓄电池年耗铅量约 32 万 t,占总年耗铅量的 68%。预计到 2010 年,我国铅酸蓄电池年耗铅量将达到约 38 万 t,约占总年耗铅量的 85% [1]。因此,铅的消耗量主要取决于铅酸蓄电池生产的耗铅量。

1 废铅酸电池的产生及回收现状

1.1 电池反应

1859 年,铅酸蓄电池由普兰特(Plante)发明。1882 年,葛拉斯顿(Glandstone)和特瑞比(Tribe)提出了解释蓄电池成流反应的“双极硫酸盐化理论”,反应式如下[4-5]:

负极反应:

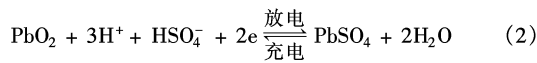


正极反应:

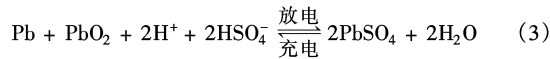
收稿日期:2008-11-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50804017)

作者简介:杨家宽(1973-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为固废资源化与材料回收,027-87792207, yjiakuan@126.com。



总反应:



铅酸蓄电池的主要部件是正极板、负极板、电解液、隔膜或隔板、电池槽,此外,还有一些零件如端子、连接条、排气栓等。铅酸蓄电池经过一定使用期限后,或者由于使用不当导致损坏,铅酸蓄电池无法正常进行充放电工作,这时就报废了。常见的报废原因有极板的硫酸盐化、极板用板栅腐蚀、极板上活性物质软化脱落等。极板的硫酸盐化是在极板上生成白色坚硬的硫酸铅晶体斑点,充电时又非常难于转化为活性物质,达不到正常充电的目的,这种现象也称为不可逆硫酸盐化^[5]。报废以后的铅酸蓄电池一般经过收集后,进行集中处理。

1.2 分选预处理

废铅酸蓄电池的分选预处理就是利用废铅酸蓄电池中各种物料各自物理特性的差异,通过机械的方式进行分离,以提供后续回收利用的效率。目前,主要有意大利 Engitec 公司开发的 CX 破碎分选系统和美国 M. A 公司开发的 M. A 破碎分选系统。整个废铅酸蓄电池通常由以下 4 部分组成^[1]:废电解液 11% ~ 30%、铅或铅合金板栅 24% ~ 30%、铅膏 30% ~ 40%、有机物 22% ~ 30%。其中废电解液进一步处理后排放或回用;板栅主要以铅及合金为主

可以独立回收利用;有机物如聚丙烯塑料可作为副产品再生利用;铅膏主要是极板上活性物质经过充放电使用后形成的料浆状物质:PbSO₄(约 50%)、PbO₂(约 28%)、PbO(约 9%)、Pb(约 4%)等^[6],还可能含有少量 Sb(约 0.5%)^[1]。

由于铅膏中含有大量硫酸盐,而且存在不同价态的铅的氧化物,因此,铅膏的回收利用通常是废旧铅酸蓄电池回用需要着重研究的难点^[7-8]。铅膏的回收利用也是下面讨论的重点。

1.3 回收现状

再生铅火法熔炼的炉型主要有反射炉、回转短炉、鼓风炉等专业炉型。铅膏中 PbSO₄ 含量一般在 50% 以上,PbSO₄ 熔点高,达到完全分解的温度要在 1 000℃ 以上,是熔炼过程中产生 SO₂ 的主要原因。同时高温下造成大量的铅挥发损失并形成污染性的铅尘。国内小再生铅厂生产 1 t 铅一般能耗 500 ~ 600 kg 标煤,国内专业再生铅企业能耗在 130 ~ 310 kg/t,而目前国外能耗的一般水平达到 200 kg/t 以下^[9]。

为了克服火法再生熔炼的高能耗、高金属挥发损失、高污染排放等缺点,国内外许多学者展开了铅膏脱硫转化工艺的研究^[7-8,10]。常用 Na₂CO₃、NaOH 等脱硫剂将铅膏中的 PbSO₄ 转化为可溶的 Na₂SO₄ 及不溶的 Pb₂CO₃ 或 Pb(OH)₂ 沉淀。滤液中的 Na₂SO₄ 冷却后得到 Na₂SO₄·10H₂O 晶体,可作为副产品

(上接第 31 页)

[21] 梁运章,丁昌江.高压电场干燥技术原理的电流体动力学分析[J].北京理工大学学报,2005,25(增刊):16-19.
 [22] 丁昌江,杨军,梁运章.高压电场干燥马铃薯的实验研究[J].食品科学,2004,25(5):43-45.
 [23] 赵胜利,宣英男,黄勇.乙基胍乙基纤维素溶液的高压静电场纺丝[J].高分子材料科学与工程,2004,20(2):151-154.
 [24] Sahin. Effect of electrical field and temperature on the crystal growth rates of boric[J]. Acid Cryst Res Technol,2002,37(2/3):183-192.
 [25] 王文才,蔡嗣经,黄万抚.液膜乳化液的离心-脉冲电场连续破乳[J].北京科技大学学报,2005,27(5):524-527.
 [26] 刘保县,熊德国,鲜学福.电场对煤瓦斯吸附渗流特性的影响[J].重庆大学学报:自然科学版,2006,29(2):83-85.
 [27] 柴诚敬.磁化技术在化工分离领域中的应用[J].化学工业与工程,1999,16(4):245-249.
 [28] 周开学,卢贵武,宋吉华.磁场对水溶液结晶动力学影响的计算机模拟研究[J].水处理技术,1999,25(2):98-102.
 [29] Yanagiya S, Sasaki G, Stephen D, et al. Effects of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 208:645-650.

[30] 崔国刚,孙巍,吴松海,等.磁场对丙酮-水-甲基异丁基酮萃取的影响[J].化学工业与工程,2007,24(3):218-221.
 [31] 凌敏,翟婷,李利明.超声波微波辅助萃取法提取迷迭香酸的工艺研究[J].食品工业科技,2008(4):194-195.
 [32] 黄校亮,刘岩,金丽.微波辅助蛋白质水解研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2006,26(4):53-55.
 [33] 毕先钧,谢小光,洪品杰,等.微波场中甲烷部分氧化制合成气[J].催化学报,1999,20(1):73-75.
 [34] 汤建伟,钟本和,许秀成,等.微波作用下的结晶过程分析[J].化工矿物与加工,2002(11):7-11.
 [35] 吴华强,邵名望,顾家山.微波辐照方式对 CdS 和 Bi₂S₃ 纳米粒子结晶度的影响[J].无机化学学报,2003,19(1):107-110.
 [36] 赵杰,陈卫祥,李翔,等.碳负载尺寸可控的铂纳米粒子微波合成和表征[J].无机材料学报,2005,20(4):794-800.
 [37] Zhu H, Zhang C, Yin Y S. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation[J]. J Crystal Growth, 2004, 270(3/4):722-728.
 [38] 朱利亚,赵忆宁,赵辉,等.微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铯、铷、钨、钼的研究与应用[J].冶金分析,2005,25(5):12-14. ■

销售。由于 PbCO_3 在 340°C 就可以分解为 PbO , 脱硫转化的 PbCO_3 可以在较低的温度下进行火法熔炼, 一般脱硫转化的铅膏火法熔炼温度至少比未脱硫处理的铅膏熔炼温度低 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ ^[1]。由于脱硫转化的转化效率问题, 一般还会有 5% 左右的 PbSO_4 残留在转化后的铅膏中, 在熔炼中仍然会产生 SO_2 排放问题。

我国再生铅产量在过去的一段时间内取得了长足的发展^[11-12], 2007 年再生铅的产量是 1990 年的 10 倍多。国外再生铅的生产集中在少数大型企业手中, 美国 13 个, 法国 5 个, 英国 5 个, 德国 2 个, 截止 2007 年我国有再生铅企业 200 多个, 主要的再生铅企业如表 1 所示。大多数的再生铅企业采用火法处理铅蓄电池。

表 1 国内主要再生铅企业状况^[13-14]

单位名称	主要工艺	产能/ 万 t·a ⁻¹
湖北金洋冶金股份有限公司	废蓄电池预处理破碎分选、铅膏、脱硫转化、密闭回转短窑富氧燃烧冶炼等工艺技术。	10.0
河南豫光金铅股份有限公司	CX 集成系统分级处理-底吹炉富氧熔炼-铅电解精炼的再生铅生产工艺。	10.0
豫北金铅有限责任公司	美国 LMT 公司废铅蓄电池破碎分离预处理设备。	10.0
江苏春兴合金有限公司	MA 废铅酸蓄电池破碎分选系统, 采用竖炉熔炼铅。	15.0
上海飞轮有色金属冶炼厂	破碎分选, 分类冶炼, 脱硫转换, 电解沉积。	4.5
安徽华鑫铝业集团有限公司	使用脱硫塔, 采用煤气发生炉, 改变直接燃煤冶炼工艺。	20.0

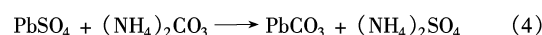
2 废铅酸电池的湿法冶金新工艺

2.1 电解沉积湿法冶金工艺

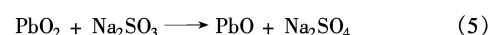
为了解决火法高温熔炼带来的环境问题, 有些学者引入电解沉积法(简称电积法)研究了铅酸蓄电池的湿法冶金工艺^[15-20]。代表性的是 Prengmann 和 McDonald 发明的 RSR 工艺^[17]。该工艺用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为脱硫剂, 通入 SO_2 或亚硫酸盐作为还原剂来还原铅膏中的 PbO_2 , 生成的 PbCO_3 与 PbO 沉淀用质量分数 20% 的 H_2SiF_4 或 HBF_4 溶液浸出, 制成含铅的电解液。电积工艺中, 采用石墨或涂覆 PbO_2 的钛板作为不溶阳极; 铅或不锈钢板作为阴

极。电解时在阴极上析出金属铅, 由于氢超电势甚高, 故不会发生 H^+ 电化学反应; 在阳极上主要进行析出 O_2 的电化学反应, 而且有部分 Pb^{2+} 在阳极上电化学氧化生成 PbO_2 。为了减少阳极上析出 PbO_2 , 必须设法降低氧析出电位, 或往电解液中添加某些变价元素(如 P、As、Co)。RSR 工艺的主要化学反应如下:

脱硫转化反应



还原转化反应



溶解浸出反应



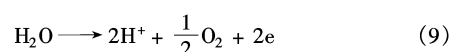
溶解浸出反应



电积法阴极反应



电积法阳极反应



上述 RSR 工艺根据脱硫转化-还原转化-电积法溶解浸出反应所用的典型试剂, 可以归纳为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Na_2SO_3 - H_2SiF_4 三段式湿法电积工艺。

国内湖南大学陈维平教授^[18]研制了与 RSR 技术路线相似的铅膏湿法冶金工艺。该工艺用强碱 NaOH 溶液作为脱硫剂, FeSO_4 作为还原剂, 用 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 作为电解前溶解浸出试剂, 可以类似归纳为 NaOH - FeSO_4 - $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 三段式湿法电积工艺。

美国的专利技术 CX-EW 工艺^[19]也是与 RSR 技术路线相似的铅膏湿法冶金工艺。该工艺用 Na_2CO_3 作为脱硫剂, H_2O_2 作为还原剂, 用 HBF_4 或 H_2SiF_4 作为电解前溶解浸出试剂, 可以类似归纳为 Na_2CO_3 - H_2O_2 - $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{SiF}_4$ 三段式湿法电积工艺。

此外, 还有其他类似的铅膏转化-浸出-电积湿法冶金工艺的研究, 铅膏不经过转化直接浸出-电积法, 以及铅膏直接电积法^[16,20]。

近年来, 引入电积法的湿法冶金回收工艺, 解决了铅膏火法冶炼工艺中的 SO_2 排放以及高温下铅的挥发问题。然而, 该工艺投资大, 只适合于建造大规模的回收工厂, 而且 1 kg 铅能耗约 12 kWh, 甚至比传统火法冶金工艺还要高。因此, 高能耗的问题仍然有待解决。

2.2 柠檬酸湿法回收及直接制备超细 PbO 粉新工艺

2.2.1 传统铅粉活性电极材料的制备

废旧铅酸蓄电池铅膏主要是电极板上活性物质长期充放电后转化的产物。废铅膏经过高能耗的火法冶金或电积湿法冶金回收金属 Pb, 金属 Pb 如果要作为原料再次用于生产铅酸蓄电池制备极板的活性物质, 必须经过多道工序的复杂生产工艺流程。以用途最广的汽车起动用涂膏式铅酸蓄电池为例, 涂膏式铅酸蓄电池极板化成及活性物质制备工艺流程示意图 1。

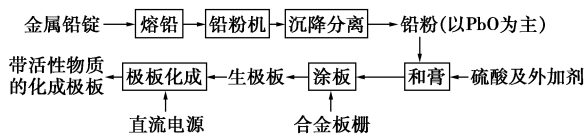


图 1 金属铅制备活性物质工艺流程示意图

从图 1 可知, 金属铅锭生产出以 PbO 为主的铅粉, 铅粉再经过和膏、涂板、生极板、极板化成等多道工序后重新获得化成后极板上的活性物质。其中由铅锭制备出铅粉, 又要经过熔融-氧化的高能耗的工艺。铅粉的制造工艺是由铅锭采用球磨法(又称岛津法)或气相氧化法(又称巴顿法), 经专用设备铅粉机通过氧化筛选制成含 PbO 为主要成分的铅粉。球磨法中由于在铅粉机内铅球或铅块相互摩擦和撞击产生大量的热量, 使得筒体内温度增加, 在给铅粉机内输入一定温度和湿度的空气气流中氧的作用下, 铅球或铅块表面发生氧化而生成 PbO。气相氧化法是指熔融的铅液在气相氧化室内被搅拌成雾滴状后与空气中的氧反应制成铅粉的过程。一般控制铅粉中 PbO 质量分数约为 75% (也称为铅粉的氧化度)^[3]。

铅粉作为铅酸蓄电池形成电极板活性物质的母体材料, 铅粉的性质和质量控制对于整个铅酸蓄电池的性能提高有重要作用。超细粉体对电极材料的性能影响一直是研究者关注的课题^[21]。国际铅锌研究组织(ILZRO)设立重大专项开展铅酸蓄电池活性物质的研究, 其中 Schrade 博士研究表明^[22], 超细 PbO 颗粒制备的铅酸蓄电池具有高容量及长充放电寿命等优点, 缺点是制备超细氧化铅成本太高。最近, Karami 等^[23-24]采用超声辅助技术, 用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为导向剂, 由 Pb(NO₃)₂ 合成纳米晶 PbO, 并应用于铅酸蓄电池电极的活性物质, 显示出优异的容量和使用寿命。

综上所述, 废铅酸蓄电池铅膏回收的金属 Pb 应用到蓄电池生产中, 需要再次消耗能量, 通过球磨法

或气相氧化法制备成以 PbO 为主要成分的铅粉。如果采用合适的湿法工艺流程, 由废蓄电池铅膏直接制备应用于电池生产的超细 PbO 粉体, 将降低大量能耗, 而且由于超细粉体较大比表面积等特性, 可能制备出高容量、长寿命的高性能蓄电池。

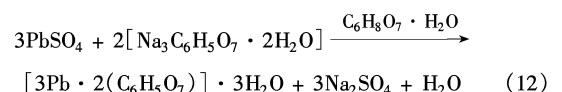
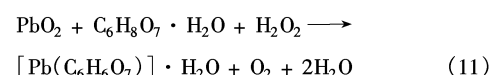
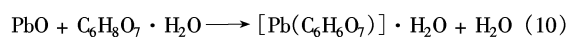
2.2.2 铅与有机物形成的螯合物的研究

由于铅的毒性, 在生物医药以及环境领域, 铅及其化合物与生物体作用及在环境中的固定化受到了广泛关注。铅与生物体或有机分子相互作用, 一般是形成金属-有机的配位化合物形式。由于铅的原子半径较大, 可以形成较高的配位数, 与有机分子形成的配合物几何构型多变, 而且容易形成双齿或多齿的螯合环稳定结构。Yang 等^[25]报道了不同有机酸与铅形成的系列配合物, 获得了从双核到 3D 的不同结构。EDTA 就是一种金属离子螯合剂, 由于螯合物稳定的结构, 可以将 Pb 固定化后从环境中分离。Pellissier 等^[26]报道了一种新型甲基吡啶配体, 与铅形成螯合物具有很高的稳定性和选择性, 可以用于废水中铅的固定化。柠檬酸作为一个与生物体有关的配体, 在临床的研究中证明与生物体内铅的吸收具有很大关系, 研究柠檬酸铅的螯合结构对了解铅的毒性能够提供帮助^[27]。石晶等^[28]也合成了 2 个含柔性配体柠檬酸和酒石酸的二价铅配位聚合物, 其中柠檬酸铅的单元结构中 3 个铅离子分别以 4、5、7 配位与柠檬酸配位合成了中性三维骨架结构。

不妨推测, 如果利用柠檬酸铅的稳定螯合配合物的结构, 将柠檬酸用于铅膏的湿法回收工艺, 可能会获得比较理想的转化回收率。

2.2.3 超细 PbO 粉体的制备

在上述思路的启发下, 英国剑桥大学(Cambridge University)材料科学与冶金系提出了一种利用柠檬酸湿法处理废铅酸蓄电池铅膏的新工艺, 该工艺的可行性已经在剑桥大学前期实验中得到验证。根据前面分析铅膏主要成分为 PbO、PbO₂、PbSO₄, 还含有少量 Pb 及 Sb。前期实验中, 分别用单组分 PbO、PbO₂、PbSO₄ 3 种起始物以及混合组分的模拟铅膏与柠檬酸溶液反应, 均可以获得类似于柠檬酸铅的白色晶体。反应方程式可以分别用下式表示:



从前期实验可知: PbO 黄色粉末与柠檬酸水溶液常温下可以直接反应合成柠檬酸铅; PbO₂ 黑色粉末与柠檬酸水溶液反应中, 加入少量 H₂O₂ 作为还原剂, 将 Pb(IV) 还原为 Pb(II), 常温下也可以反应生成柠檬酸铅, 同时放出氧气; PbSO₄ 白色粉末与柠檬酸水溶液, 加入柠檬酸三钠作为脱硫剂, 也可以反应生成柠檬酸铅晶体, 同步完成脱硫转化, 滤液中的 Na₂SO₄ 冷却结晶作为副产品 (Na₂SO₄ · 10H₂O) 进行回收。滤液返回原始的湿法处理工艺, 实现整个滤液的封闭循环, 不造成废液排放的二次污染。通过 XRD 分析柠檬酸铅的晶体组成, 用 ICP 分析滤液中残留的铅离子。计算结果表明, 3 种起始物铅的回收率都在 95% 以上。

柠檬酸铅洗涤过滤后, 经过低温焙烧 (300 ~ 500℃), 即可制得以 PbO 及 Pb 为主要成分的粉体。柠檬酸铅就是铅与氧、碳、氢等原子形成的具有高分子结构的金属-有机配合物。上述方程式中的柠檬酸铅只是代表高分子结构中的 1 个结构单元。因为铅与有机配体结合可能形成不同的构型及不同的配位数, 所以生成的柠檬酸铅的组成和结构可能因为反应条件的变化而存在差异。

利用金属-有机配合物前驱体低温合成单组分或复合组分纳米金属粉体是纳米材料制备的热点之

一。Pechini 工艺是利用金属柠檬酸盐低温合成纳米金属化合物的代表性工艺^[29]。Pechini 工艺的主要原理是利用柠檬酸与金属离子的螯合作用, 将金属离子均匀分布在高分子网络结构中, 在低温热分解中形成超细金属氧化物粉末^[30]。Verma 等^[31]利用柠檬酸及氨基乙酸与镍锌等物质反应制备出复合碳氧化物前驱体, 在 175℃ 低温合成纳米镍锌铁氧体粉末。在金属-有机配合物前驱体制备纳米材料的过程中, 乙二醇是一种常用的高分子结构的调理剂。Jiang 等^[32]用乙二醇制备出金属醇盐前驱体, 燃烧合成分别制备出 TiO₂、SnO₂、In₂O₃ 及 PbO 等金属氧化物纳米线。Vivekanandhan 等^[30]考察了不同的乙二醇调理剂对柠檬酸盐合成纳米结构 LiNi_{0.5}Co_{0.5}VO₄ 粉体的影响。Wolcott 等^[33]利用聚乙二醇作为表面调理剂制备了超薄的 WO₃ 的二维的纳米碟片。因此, 在柠檬酸湿法处理铅膏工艺中, 加入一定量的乙二醇等调理剂, 调控柠檬酸铅前驱体的螯合结构, 完全可能进一步低温烧结前驱物制备出超细 PbO 粉体。

2.2.4 柠檬酸湿法处理铅膏新工艺的优点

柠檬酸低温浸出新工艺将柠檬酸与铅的螯合作用引入到铅再生工艺中, 它与传统火法冶炼流程相比较见示意图 2。

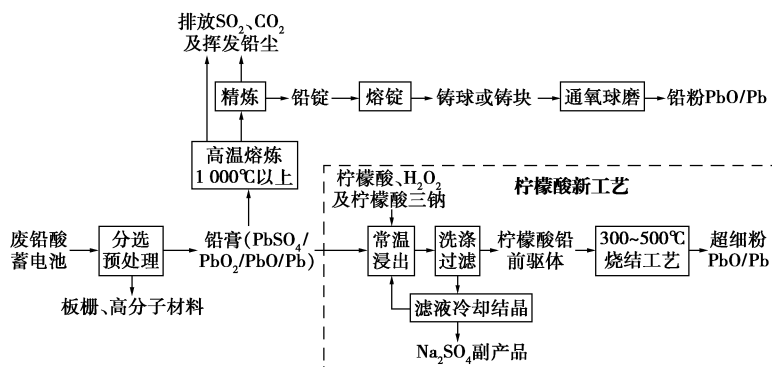


图 2 柠檬酸浸出新工艺与传统火法熔炼工艺比较示意流程图

由图 2 可以看出, 柠檬酸低温浸出新工艺与传统火法冶炼工艺相比, 具有以下优点: ①消除了高温熔炼排放 SO₂、CO₂ 及挥发性铅尘的大气污染物; ②大大降低了能耗; ③直接制备超细 PbO 粉体, 可以直接作为生产蓄电池的铅粉; ④超细 PbO 粉体作为极板的活性物质, 可能获得高性能的铅酸蓄电池新产品。

3 结论

(1) 铅酸蓄电池作为目前铅的主要产品, 其废铅

酸电池的回收利用成为再生铅资源的不可或缺的组成部分。

(2) 目前广泛采用的火法冶金再生铅工艺不仅能耗高, 而且还会产生 SO₂ 酸性气体、CO₂ 温室气体以及挥发性铅尘等大气污染物。由再生铅锭制备出铅酸蓄电池电极板活性物质铅粉, 又要经过熔融-氧化的高能耗的工艺 (岛津法或巴顿法)。

(3) 脱硫转化-还原转化-电积法的三段式湿法电积工艺是目前典型的湿法铅回收的工艺, 其高能耗的问题仍然有待解决。

(4)剑桥大学开发的柠檬酸湿法浸取铅膏的新工艺,将配位化学与铅湿法冶金相结合,铅回收直接制备电池生产用超细 PbO 粉体,将为再生铅资源利用提供一种新的“绿色”回收途径。

参考文献

- [1] 周正华.从废旧蓄电池中无污染火法冶炼再生铅及合金[J].上海有色金属,2002,23:157-163.
- [2] Prengaman R D. Lead product development in the millennium[C]//JE Dutriac. Lead-Zinc 2000, Proc of the Lead-Zinc 2000 Symp. TMS Fall Extraction & Process Metallurgy Meeting, Pittsburg: TMS, 2000: 10-22.
- [3] 伊晓波.铅酸蓄电池制造与工程控制[M].北京:机械工业出版社,2004.
- [4] 朱松然.铅蓄电池技术[M].2版.北京:机械工业出版社,2002.
- [5] 徐品弟,柳厚田.铅酸蓄电池-基础理论和工艺原理[M].上海:上海科学技术文献出版社,1996.
- [6] Ferracin L C, Chácon-Sanhueza A E, Davoglio R A, *et al.* Lead recovery from a typical brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65: 137-144.
- [7] 刘辉,银星宇,覃文庆,等.铅膏碳酸盐转化过程的研究[J].湿法冶金,2005,24(3):146-149.
- [8] Lyakov N K, Atanasova D A, Vassilev V S. Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 960-965.
- [9] 方海峰,黄永和,黎宇科,等.铅酸蓄电池利用体系研究[J].蓄电池,2007(4):174-179.
- [10] Yanakieva V P, Haralampiev G A, Lyakov N K. Desulphurization of the damped lead battery paste with potassium carbonate[J]. Journal of Power Sources, 2000, 85: 178-180.
- [11] 马永刚.中国废铅蓄电池回收和再生铅生产[J].电源技术,2000,24(3):165-168.
- [12] 何嵩平,郭森魁,郭迅.再生铅生产[J].上海有色金属,2003,24(1):39-42.
- [13] 张寅生,尹飞.增强环保意识发展我国再生铅工业[J].有色金属:冶炼部分,2002(2):43-47.
- [14] 张琳.中国再生铅产业格局生变[J].资源再生,2008(2):7-15.
- [15] Andrews D, Raychaudhuri A, Frias C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead[J]. Journal of Power Sources, 2000, 88: 124-129.
- [16] 侯慧芬.从废铅酸蓄电池中回收有价金属[J].上海有色金属,2001,22:181-186.
- [17] RSR Corporation (Dallas, TX). Process for reducing lead peroxide formation during lead electrowinning: US, 4230545[P]. 1980-10-28.
- [18] 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(3):111-116.
- [19] Engitec Impianti S p A (Milan, IT). Hydrometallurgical process for an overall recovery of the components of exhausted lead-acid batteries: US, 4769116[P]. 1988-01-08.
- [20] 郭翠香,赵由才.从废铅蓄电池中湿法回收铅的技术进展[J].东莞理工学院学报,2006,13(1):81-86.
- [21] Bervas M, Perrin M, Genès S, *et al.* Low-cost synthesis and utilization in mini-tubular electrodes of nano PbO₂[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173: 570-577.
- [22] Radtke S F. Developments in lead-acid battery technology[C]//JE Dutriac. Lead-Zinc 2000, Proc of the Lead-Zinc 2000 Symp. TMS Fall Extraction & Process Metallurgy Meeting. Pittsburg: TMS, 2000: 887-897.
- [23] Karami H, Karimi M A, Haghdar S, *et al.* Synthesis of lead oxide nanoparticles by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 108: 337-344.
- [24] Karami H, Karimi M A, Haghdar S. Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 43(11): 3054-3065.
- [25] Yang J, Ma J F, Liu Y Y. Organic-Acid Effect on the structures of a series of lead(II) complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46: 6542-6555.
- [26] Pellisser A, Bretonniere Y, Chatterton N, *et al.* Relating structural and thermodynamic effects of the Pb(II) lone pair: A new picolinate ligand designed to accommodate the Pb(II) lone pair leads to high stability and selectivity[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46: 3714-3725.
- [27] Kourgiantakis M, Raptopoulou C P, Matzapetakis M, *et al.* Lead-citrate chemistry: Synthesis, spectroscopic and structural[J]. Inorganica Chimica Acta, 2000, 297: 134-138.
- [28] 石晶,徐家宁,张萍,等. [Pb₆(H₂O)₂(cit)₄]·3H₂O 和 Pb(tar)(H₂O)₂ 两种柔性酸和铅的配位聚合物的水热合成与表征[J].高等学校化学学报,2007,28(9):1617-1621.
- [29] Worayingyong A, Kangvansura P, Ausadasuk S, *et al.* The effect of preparation: Pechini and schiff base methods, on adsorbed oxygen of La-CoO₃ perovskite oxidation catalysts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 315: 217-225.
- [30] Vivekanandhan S, Venkateswarlu M, Satyanarayana N. Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nano-crystalline LiNi_{0.5}Co_{0.5}VO₄ powders[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91: 54-59.
- [31] Verma S, Pradhan S D, Pasricha R, *et al.* A novel low-temperature synthesis of nanosized NiZn ferrite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 88: 2597-2599.
- [32] Jiang X, Wang Y L, Herricks T, *et al.* Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14: 695-703.
- [33] Wolcott A, Kuykendall T R, Chen W, *et al.* Synthesis and characterization of ultrathin WO₃ nanodisks utilizing long-chain poly(ethylene glycol)[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 25288-25296.