



# 铅酸蓄电池回收铅技术的发展现状

潘军青 边亚茹

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 简要介绍了铅酸蓄电池工作原理和研究改进情况, 包括正负极板添加剂选择、电解液研究、板栅设计和电池结构等。同时介绍了国内外回收铅现状, 重点综述了湿法回收铅工艺的研究成果, 包括湿法回收金属铅、氧化铅的经典工艺及新工艺, 探讨了未来铅酸蓄电池研究和回收发展方向。

**关键词:** 铅酸蓄电池; 原子经济法; 火法冶炼; 湿法冶炼; 回收铅

**中图分类号:** TM912.1

## 引言

随着中国汽车消费的迅速发展和欧盟对带有自动启停装置的节能汽车的大力推广, 这极大促进了点火和微混用铅酸蓄电池的消费。同时铅酸蓄电池因具有突出的大电流充放电、安全性和技术可靠等优势, 也在汽车、UPS、移动通信设备、摩托车和电动自行车等领域获得了广泛应用。2012年全球精铅产量达到了1065万t, 其中近810万t精铅用于制造铅酸蓄电池, 占精铅产量的80%<sup>[1]</sup>; 2012年我国精铅产量为464.6万t, 其中约330万t被用于铅酸蓄电池的制造<sup>[2]</sup>。由于我国处于中高收入向高收入的迈进时期, 汽车消费仍处于高速增长阶段, 预计铅酸蓄电池产量仍将保持高速增长。从废旧铅酸蓄电池回收铅比开采铅矿的成本和能耗分别降低了38%和33%<sup>[3]</sup>, 所以铅酸蓄电池一直是主要炼铅原料。

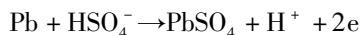
现代全密封阀控式铅酸电池在使用过程中是相对清洁的, 因此铅酸蓄电池导致的铅污染主要来源于铅酸蓄电池生产和回收环节。为了减少铅酸蓄电池对环境的污染, 应侧重于提高铅酸蓄电池使用寿命和采用新型回收铅工艺。其中, 开发清洁高效的

回收铅技术来实现铅资源的可持续发展, 并减少铅回收过程对环境的二次污染成为亟待解决的问题。本文对现有铅酸蓄电池的生产技术和回收铅技术进行了综述。

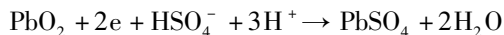
## 1 铅酸蓄电池基本原理与改进

铅酸蓄电池主要是由海绵铅负极、二氧化铅正极、33%~37%硫酸电解液, 加上隔板、端子、排气栓、连接条和外壳等零件组成。现代工业生产的正负极一般以铅钙合金或铅锑合金为板栅, 正负极板活性物质分别为PbO<sub>2</sub>和Pb。在工业生产中首先通过铅锭粉碎制球后在岛津球磨机中进行球磨氧化或者利用巴顿铅粉机进行熔化氧化, 分选沉降分离得到PbO含量为75%~80%的铅粉(岛津法)或者100%的氧化铅粉(巴顿法), 铅粉经和膏、涂板和固化形成生极板后, 再经过化成得到有电化学活性的正负极。放电反应为

负极反应



正极反应



总反应



充电或者化成时则发生相反的反应。

与其他储能设备相比, 铅酸蓄电池成本较低, 仅为0.55~0.65元/Wh, 此外铅酸蓄电池还具有原料易得、动力密度高、电压高、可靠性高、温度适应广和循环寿命高等优势, 在生产和生活中具有广泛应用, 特别是近几年随着光伏产业和混合动力汽车行业发

收稿日期: 2014-03-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21236003); 中央高校科研业务费项目(ZZ1328); 北京高等学校青年英才计划项目(YETP0509)

第一作者: 男, 1980年生, 工学博士, 教授

E-mail: jqpan@mail.buct.edu.cn

展,铅酸蓄电池应用领域更加广阔。文献[4]对铅酸蓄电池、锂电池、超级电容器、镍类电池、氢类储能设备、氧化还原液流电池、金属-空气储能电池等进行比较,发现同样充电 100 kWh 后,在两天贮存时间内铅酸蓄电池可维持保留电量在 80 ~ 90 kWh 之间而不出现大幅衰减(如图 1),自放电较低。从经济的角度来看,考虑到设备维护、更替和贮存等,铅酸蓄电池是长时和短时放电花费最低的商业化储能设备,而锂离子电池、超级电容器等短时放电成本则比铅酸蓄电池高出 € 1/kWh。

减少铅酸蓄电池的早期极板不可逆硫酸化、板栅腐蚀和极板上活性物质的软化脱落等原因引起的报废,从而大幅度提高铅酸蓄电池的循环寿命,是减少铅酸蓄电池生产和再生铅过程的重要举措。为此,国内外很多学者围绕着铅酸蓄电池的正极、负极、电解液、板栅和电池结构等方面开展了大量的改进工作,获得了较显著的研究成果。

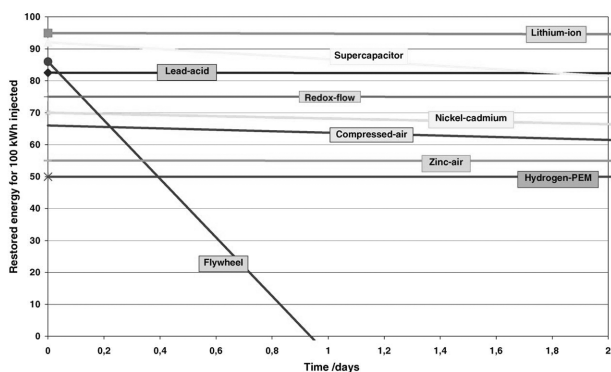


图 1 储能设备保留电量与贮存时间关系  
(充电 100 kWh)<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Dependence of charge retention on storage time for 100 kWh fed into the storage system<sup>[4]</sup>

### 1.1 正极板

建国初期,人们普遍采用黄丹(主要成分  $\text{PbO}$ )或红丹(主要成分  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )作为铅酸蓄电池正极原材料<sup>[5]</sup>。近年来,工业生产铅酸蓄电池原材料一般改用岛津法(即球磨法)和巴顿法(即气相氧化法)制得的铅粉。岛津法主要是在低于铅熔点的温度下由铅球自身撞击摩擦得到铅粉,铅粉与空气中的氧气反应生成  $\text{PbO}$ ,这两个过程都会放出热量,晶体面因氧化与整体产生的裂缝随温度升高逐渐深入,发生变形位移的结晶层就从铅球上脱落,形成外层包覆  $\text{PbO}$  的金属铅颗粒,即通常所说的铅粉。巴顿法主要是在高于铅熔点的温度下将铅熔化并与空气进行气相氧化,利用叶轮高速旋转,使铅液与空气充分反

应,得到氧化度较高的细铅粉,同时利用稳定气流将铅粉吹送至收集器。

Karami 等<sup>[6-7]</sup>利用声化学法合成了粒度为 20 ~ 40 nm 的均一纳米  $\text{PbO}$ ,并将其用作正极生板材料,发现相应电池放电容量可达到 140 mA/g,且在 60 次循环测试中能保持近 80% 的恒定库伦效率,性能优于一般的商业化电池。当以聚乙烯吡咯烷酮为导向剂时,利用声化学法合成了氢氧化铅,在 320℃ 下脱水得到纳米  $\text{PbO}$ ,所得  $\text{PbO}$  比商业用  $\text{PbO}$  更具多孔性和均一性,在最适条件下该纳米  $\text{PbO}$  用作正极生板材料制备的电池放电容量可达 230 mAh/g。之后, Karami 等<sup>[8]</sup>在含有不同浓度硫酸钡的 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中利用循环伏安法直接合成了均匀纳米二氧化铅用作电池正极,发现硫酸钡的存在能增加纳米二氧化铅氧化还原动力。

由于  $\text{PbO}_2$  正极的化成时间较负极长, Naidenov 等<sup>[9]</sup>研究了超声波对化成期间正负极板化合物和结构的影响,发现当使用超声波时正极板上形成了高浓度  $\text{PbO}_2$ ,促进了正极板表面吸附气相层的分解,从而提高了电化学反应速率;超声波使正极板活性物质结构发生变化,相应铅酸蓄电池循环寿命延长、容量升高;同时超声波为极板上固相结晶过程的有效进行创造了条件,因而缩短了正极板化成时间,降低了化成过程的所需能耗。

### 1.2 负极板

铅负极一直沿用铅粉生产、和膏、涂板、固化、化成等过程形成带有充放电活性的负极板,并通过加入木素、木素磺酸盐、腐殖酸、硫酸钡、碳材料等添加剂提高铅电极的比表面积,减少因大电流引起的钝化现象,提高铅酸蓄电池循环寿命和低温输出功率,并抑制氢气析出。

铅酸蓄电池提前报废的主要原因在于负极板活性物质的不可逆硫酸化现象,这种现象一方面和铅酸蓄电池的未及时充电有关,另一方面也与现有全密封阀控式铅酸蓄电池采用负极容量过剩有关。在铅负极碳材料的基础研究方面,虽然文献[10]指出硫酸化仅出现于负极而非正极的一个重要原因在于负极板比正极板比表面低 4 倍,造成负极板双电层电容较低,但大量学者通过在负极板添加炭材料来克服高倍率部分荷电状态下负极板硫酸化问题。

例如 1997 年, Shiommi 等<sup>[11]</sup>提出导电网络理论,认为碳掺杂后随着碳含量的增加可能在硫酸铅局部形成了导电网络,保证了极板外部硫酸铅以至于远离电

解液的硫酸铅颗粒具有可充电性;2006年,Calábek 课题组<sup>[12]</sup>否定了导电网理论,认为精细粉末态存在的石墨作为添加剂占据了电极微孔,从而阻碍了硫酸铅晶体在微孔上的生长,当石墨含量较低而不能占据较大的负极板微孔时,原有的硫酸铅晶体生长造成负极板硫酸化;Pavlov 等<sup>[13]</sup>认为在高倍率部分荷电状态下的循环过程中,负极板充电过程包括四个步骤,分别是负极板上  $\text{PbSO}_4$  晶体的产生和生长、 $\text{Pb}^{2+}$  在活性物质微孔中的扩散、电荷转移和还原以及铅作为新相的形成过程(如图2所示)。碳能否真正掺杂于负极活性物质中取决于碳对铅的亲性和碳的物理性质(粒径、种类、结构等)<sup>[14]</sup>。

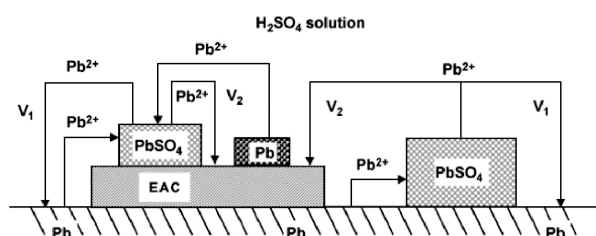


图2 负极板充电平行机理图( $\text{Pb}^{2+}$ 还原反应)<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of the parallel mechanism of charging of the negative plate (the reduction of  $\text{Pb}^{2+}$ )<sup>[13]</sup>

Ebner 等<sup>[15]</sup>在富液型铅酸蓄电池负极活性物质中添加了0.2%~2%的炭黑,通过扫描电子显微镜发现这些炭黑的聚集结构和颗粒形貌不同,17.5%浅深度放电测试结果表明,添加炭黑后,负极活性物质的硫酸化程度降低,循环寿命延长,而且循环寿命延长与炭黑在负极的分布情况有关,当炭黑颗粒分布均匀时循环寿命更长。

在无机物添加剂的研究方面,Zhao 等<sup>[16]</sup>以  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为负极板添加剂,发现在高倍率部分荷电状态下负极活性物质中添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  能够有效降低氢气的释放率,负极活性物质中含有0.5%电化学活性物质和0.01%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的电池至少提高3倍循环寿命。Křivík 等<sup>[17]</sup>以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  为负极板添加剂,发现  $\text{SiO}_2$  掺杂的电池化成后终止电压为2.83 V,电极表面出现硫酸化,由此预测  $\text{SiO}_2$  渗入活性物质孔隙时会阻碍化成;由于负极板的硫酸化,掺杂  $\text{SiO}_2$  的电池在循环测试中给出的容量仅为掺杂  $\text{TiO}_2$  电池容量的1/3左右。掺杂  $\text{TiO}_2$  的电池充电接受能力更强,高倍率部分荷电状态下,掺杂  $\text{TiO}_2$  比掺杂  $\text{SiO}_2$  的电池循环寿命更长。

在有机物添加剂的研究方面,Petkova 等<sup>[18]</sup>探究了聚天冬氨酸(PASP)对负极板性能的影响,认为

PASP 影响了硫酸铅结晶过程并对硫酸铅晶体的形状、尺寸起到了改性作用,形成的硫酸铅晶体尺寸变小,使硫酸铅晶体更容易还原且晶体累积降低;将 PASP 添加于负极铅膏,提高了负极活性物质利用率并降低了负极板内阻。Snyders 等<sup>[19]</sup>对铅酸蓄电池负极板添加了轻质无纺聚酯材料,发现其添加不会对硫酸在活性物质缝隙中的扩散能力产生阻碍作用,因而不影响铅酸蓄电池的低温性能。Zhang 等<sup>[20]</sup>研究了木素磺酸钙和粘合剂对铅沉积的影响,发现一定浓度下二者的添加有助于拉平沉积并降低  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Sb}$  的不利作用。

### 1.3 电解液

在电解液的研究方面,有学者研究了不同电解液浓度下负极板活性物质氧化的动力学机理,认为低硫酸浓度下形成较大的  $\text{PbSO}_4$  晶体<sup>[21]</sup>,且低硫酸浓度促进难还原的  $\text{PbSO}_4$  晶体生长<sup>[22]</sup>。Pavlov 等<sup>[23]</sup>利用3个负极板4个正极板组成的12 V 32 Ah 铅酸蓄电池,进行了1.18~1.33比重范围内不同浓度硫酸的  $C_{20}$  倍率测试、冷启动能力测试和 Peukert 测试,发现当硫酸浓度满足1.24~1.30比重时,电池具有较高的初始容量及较好的倍率性能和充电接受能力,电池充电效率和  $\text{PbSO}_4$  溶解度随硫酸浓度的升高而降低;在较低的硫酸浓度下高倍率部分荷电状态的铅酸蓄电池表现出了较高的充电接受能力;10 h 和 3 h 放电倍率下的循环寿命测试表明硫酸浓度对负极板性能具有重要影响,电池循环寿命随着硫酸浓度的升高而降低。

### 1.4 板栅设计

在板栅的基体材料方面,陈冬等<sup>[24]</sup>综述了致密碳材料和多孔碳(包括网状玻璃态碳、石墨泡沫/碳泡沫)作为铅酸蓄电池活性物质的载体和集流体的研究情况。由于板栅所占比重较大,铅酸蓄电池质量比能量较低,而通过碳材料表面沉积铅不仅不影响正负极活性物质的电化学过程,而且能够降低板栅质量在电池总质量中的比例。此外,碳材料特别是多孔碳比表面较高,作为集流体能显著提高铅酸蓄电池的循环性能。Ji 等<sup>[25]</sup>将铅电积于泡沫铜基质上,形成了铅(合金)泡沫正极,实验发现均匀覆盖厚度为117  $\mu\text{m}$  电积铅即能与铜泡沫基质良好接触,覆盖铅厚度达到铜泡沫厚度的3倍以上可以防止电解液浸入铜泡沫中。使用这种集流体后电池充放电性能明显提高;三维网状结构的泡沫铅与活性物质具有更大的接触面,电极导电性更强,因而其构



成的电池表面电流密度、极化电阻和欧姆电阻都有所降低,且正极活性物质利用率提高。

在板栅结构和合金调配方面,May 等<sup>[26]</sup>通过计算机模拟进行板栅设计,并与实际测试结果进行了比较,为不同板栅设计方案的比较提供有效可行、科学合理的基础。模拟发现改变板栅设计不仅能够降低电池内阻,同时可以保证正负极板反应更均一。

Nakhaie 等<sup>[27]</sup>利用数值模拟研究了板栅结构(常规矩形、放射型、菱形)对正极板电势和电流密度分布的影响,发现与常规矩形板栅结构相比,放射型板栅结构集流能力较强、欧姆电阻较低,菱形结构板栅欧姆电阻也较低,且电势分布更均匀。此外放射型结构板栅电流密度分布都比常规结构板栅更均匀,而菱形结构板栅具有最低电流密度(如图3)。该数值模拟与实际实验结果较为一致。也有研究表明,Pb-Ag 合金具有腐蚀电阻高、电化学活性强和工作寿命长等优点,是一种较理想的负极板栅材料<sup>[28]</sup>。Osório 等<sup>[29]</sup>以质量分数为 1% 和 2.4% 的 Pb-Ag 合金为实验对象,发现 2.4% 银含量对吸附物质参与电化学过程的影响比 1% 银含量的板栅更明显,而以精细微结构排列的 Pb-Ag 合金比 Pb-Sn 合金、Pb-Sb 合金的腐蚀电流密度更低。

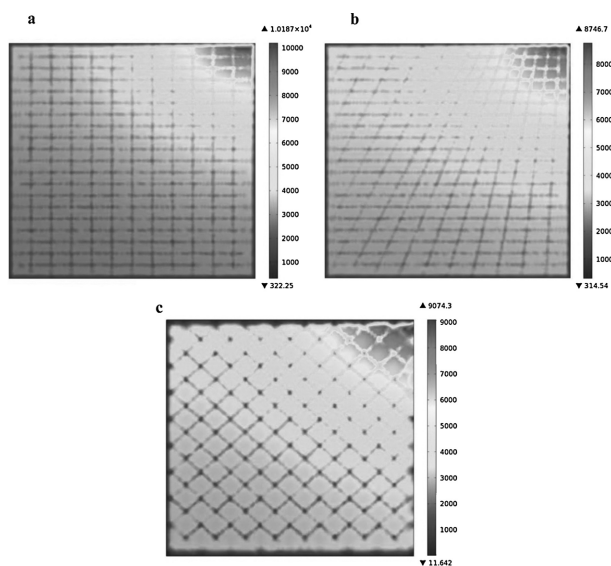


图3 不同结构板栅表面电解液的电流密度( $A/m^2$ )分布图<sup>[27]</sup>

Fig. 3 Distribution of current density( $A/m^2$ ) in the electrolyte adjacent to the surface of a grid with different configurations<sup>[27]</sup>

### 1.5 电池结构

传统铅酸蓄电池以平板式结构为主,近年来,国

内外一些企业借鉴卷绕式镍镉电池的研究成果,发展了卷绕式铅酸蓄电池,其中代表性企业有江苏双登集团,其生产的铅酸蓄电池获得了高达 18C 的超高放电倍率和长达 1000 次以上的循环寿命。阀控式铅酸蓄电池的卷绕式模型设计能够为 42 V 轻混合应用设备提供有效动力,特别适用于汽车加速期间冷启动和无源电路助推。Soria 等<sup>[30]</sup>在中等倍率部分荷电状态下进行浅深度循环寿命测试,发现卷绕式铅酸蓄电池用于混合动力车能完成 60 个以上寿命单元,是汽车生产商对 AGM 电池要求的 3 倍以上,同时是对普通富液型铅酸蓄电池要求的 10 倍以上。他们还发现卷绕式阀控铅酸蓄电池短期内在微混合/轻混合动力汽车中应用潜力很大,当负极活性物质化成加入膨胀石墨时,卷绕式铅酸蓄电池模型在 60% 荷电状态和 2.5% 放电深度下能完成 22 万次动力辅助循环。Valenciano 等<sup>[31]</sup>研究了卷绕式和平板式阀控铅酸蓄电池在微混合/轻混合动力汽车中的应用,发现卷绕式和平板式阀控铅酸蓄电池在  $-18^\circ C$  下 10 s 内的冷启动动力分别为 350 W/kg 和 300 W/kg,二者比能量密度分别为 40 Wh/kg 和 30 Wh/kg。实验表明,卷绕式电池在深循环条件下具有更长的循环性,因此使用柴油机的商业化机车和轻混合动力车上更倾向于使用卷绕式阀控铅酸蓄电池。

## 2 火法冶炼回收铅工艺

废铅酸蓄电池的回收分为板栅再熔炼和铅膏冶炼,其中废铅膏含有 Pb、PbO、PbO<sub>2</sub> 和 PbSO<sub>4</sub> 等多种成分是再生铅工艺的难点。由于炼铅温度高达 1300℃,很难避免铅挥发产生的 PM 2.5 含铅粉尘和冶炼铅渣,导致部分炼铅厂周边地区发生了严重的血铅事件。所以,铅酸蓄电池必须开发新的低温回收铅工艺,以提高铅的回收效率,降低环境污染。

### 2.1 国外火法炼铅工艺

在铅的火法冶炼方面,上世纪 80 年代后,国外多种炼铅新工艺取得了产业化进展。

(1)德国鲁奇公司研发的 QSL 一步炼铅法,利用富氧底吹熔池熔炼,原料采用富铅精矿和二次铅物料,在一个炉内进行氧化和还原反应,为防止氧化还原铅渣混流,增设一道耐火隔墙于氧化段与还原段之间,其优点在于流程短,原料无需干燥即可直接入炉,但该工艺烟尘率高,且对还原条件要求很高。

(2)意大利萨丁岛维斯麦港冶金公司研发的

Kivcet 法,利用闪熔速炼工艺进行熔炼,该工艺优点在于过程连续稳定,对炉料组成要求较低,设备寿命长,但原料成本高、熔炼流程较长且仪器维护工作量大。

(3) Ausmelt 和 ISA 研发的顶吹熔池炼铅工艺包括 5 种工艺流程,使用顶吹熔池熔炼炉可进行熔炼脱硫、喷油还原、烟化等,对入炉物料要求较低,且比 Kivcet 法和 QSL 法投资低。

(4) 芬兰澳托昆普公司研发的 Kaldo 炼铅工艺在铅精矿处理过程中要求深度干燥条件,氧化和还原过程交替完成,炉体形状类似炼钢氧气顶吹转炉,其关键部件为喷枪,对整个冶炼过程安全性和经济效益影响重大。该方法为阶段性作业,烟尘率高、直收率低、生产成本低,且对入炉物料含水量要求严格<sup>[32,33]</sup>。

## 2.2 国内火法炼铅工艺

2002 年以前,我国部分炼铅厂主要通过烧结-鼓风炉工艺冶炼铅,对环境造成了较严重的污染。随着国家对环境问题日趋重视,传统的烧结-鼓风炉炼铅工艺因二次污染严重而不能满足清洁生产要求,很多学者和企业开始研发低污染冶炼工艺。1998 年,北京有色设计总院成功研发的新型结构氧枪使用寿命明显延长,使原氧气底吹工艺得到大幅度改进,并在安徽池州和河南豫光炼铅厂分别开展了年产量 3 万 t 和 6 万 t 的示范性产业化工程,取得了一定成效<sup>[32]</sup>。

2002 年以来,河南豫光金铅公司联合中国恩菲公司等自主开发了铅膏和方铅矿联合冶炼的氧气底吹新工艺,利用铅膏  $PbSO_4$  和铅矿石中  $PbS$  之间的自热氧化作用,直接获得可以高达 50% 粗铅的高铅渣,剩下的  $PbO$  通过第 2 道还原炉彻底还原成粗铅。新工艺大幅度缩短了炼铅工序,使铅的回收率达到了 97%,并副产硫酸。相比国外的炼铅工艺,氧气底吹炼铅工艺具有显著的节能减排效果<sup>[34]</sup>。今后该工艺可能改进的途径将围绕底吹氧化-鼓风炉还原熔炼的物理潜热利用、高铅液态渣直接还原以及冶炼铅渣的铅回收等方面进行。

国内的湖北金洋公司、上海飞轮公司和江苏春兴集团等公司在铅膏预脱硫和氧气短窑冶炼方面也取得了喜人的进展,例如湖北金洋等公司引进了意大利 Engitec 公司的 CX 脱硫系统,结合氧气短窑焙烧和多种尾气吸收系统在火法冶炼方面达到了全封闭生产,使铅的排放控制在较低范围。除了通过铅

膏和铅渣回收铅,有学者发明了直接电解废旧铅酸蓄电池含铅板栅,得到 99.999% 以上纯度的高纯铅新工艺,吨铅电解能耗范围在 15 ~ 45 kWh<sup>[35]</sup>。

2012 年我国再生铅产量约 170 万 t,占当前铅消费总量的 36%,这与国外再生铅达到 90% 比例相比,有很大的距离<sup>[1]</sup>。回收铅比例低不完全是技术问题,主要原因是我国仍然处于汽车和电动车快速发展的阶段,新铅酸蓄电池从使用到报废通常需要 3 ~ 6 年的循环周期,而国外一些发达国家汽车消费已经趋向饱和,所以更容易实现再生铅和铅生产之间的平衡。我们虽然很难在垃圾堆看到废旧铅酸蓄电池,但是必须意识到在原料运输、再生铅产率、二次金属利用率和劳动卫生管理等方面我们仍需继续赶超国外。

2012 年,随着国家工信部、环保部《再生铅行业准入条件》的发布实施和其他再生铅政策法规的发布,国家对于再生铅行业提出了更高的准入和生产管理要求并初步显现出了成果,一批重点新改扩建项目在不同省份、直辖市陆续启动,多个再生铅生产能力较低的炼铅厂被技术改造或者取缔关闭,有效减少了小作坊型铅回收厂对周边环境的污染程度,保证了生产的正规化。

## 3 湿法冶炼回收铅工艺

### 3.1 湿法回收铅优点

湿法冶炼回收铅膏巧妙地将火法冶炼单纯烧结的过程转移到液相中,利用化学方法对铅膏进行处理,具有更高的精确性和可控制性<sup>[36]</sup>,克服了火法高能耗、高铅挥发损失、高污染等缺陷,具有高效生产纯金属、产品输出量大和排放量少等优点<sup>[37]</sup>,如工业回收中以复分解技术使硫酸铅废料与硫化钠溶液反应,或用卤水处理与硫化钠反应等<sup>[38]</sup>。在当今日益严格的环保要求下,湿法回收铅工艺在铅酸蓄电池回收领域受到越来越多的重视、研究和发展。

目前,常用湿法冶炼工艺可以归结为 3 种,分别是固相电解法、直接浸出-电解沉积法及脱硫转化-还原浸出-电解沉积法。第 1 种方法即直接将铅膏置于电解槽中电解回收,主要是中国科学院化工冶金研究所陆克源等提出的固相电解还原法;第 2 种方法代表性工艺为 Placid 工艺,直接使用热  $HCl-NaCl$  为浸出剂,将铅膏中硫酸铅转化为可溶  $PbCl_2$ ,所得溶液直接电解沉积,在阴极室得到的铅平均纯度高达 99.995%,且铅回收率达到 99.5%,该工艺

缺点是能耗高(吨铅耗能 1300 kWh)<sup>[36]</sup>;第 3 种方法即脱硫转化-还原浸出-电解沉积法研究最多、发展最好。

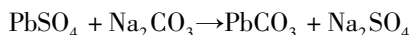
湿法回收铅技术的发展经历了铅膏回收金属铅和铅膏回收氧化铅 2 个阶段。其中铅膏回收金属铅的思路延续了火法炼铅的思想,一直是国内外学者研究的主要方向。铅膏回收氧化铅工艺是近年来开发的回收铅新思路,它依据了铅酸蓄电池企业对氧化铅的需要,是直接将废铅膏通过化学反应转化成氧化铅的新技术。

### 3.2 回收金属铅工艺

#### 3.2.1 经典工艺

早期的湿法回收铅膏工艺一般以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和氨水等作为脱硫剂,将废旧铅膏中的固态  $\text{PbSO}_4$  转变成  $\text{PbCO}_3$  或  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀物,并得到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  滤液<sup>[39-40]</sup>。 $\text{Pb}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  在  $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{HBF}_4$  作用下形成可溶性铅,再经过电解得到金属铅。滤液中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  经蒸发结晶得到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  晶体。

RSR 工艺和 CX-EW 工艺等都是脱硫转化-还原浸出-电解沉积法的代表性工艺,通过脱硫剂将  $\text{PbSO}_4$  转化为其他不溶物,用还原剂将高价的  $\text{PbO}_2$  转化为  $\text{PbO}$ ,再用浸出剂将不溶物转化成可溶性铅离子,使其通过电解方法沉积到电极上得到金属铅。一般脱硫产生的不溶物比  $\text{PbSO}_4$  溶度积更小,保证了脱硫剂与铅膏能发生化学转化反应。传统湿法回收铅通常以碳酸盐为脱硫剂将  $\text{PbSO}_4$  转化为  $\text{PbCO}_3$ ,这主要是由于  $\text{PbCO}_3$  在  $\text{pH} = 6 \sim 10$  条件下处于稳定状态,且  $\text{PbCO}_3$  溶度积( $K_{\text{sp}} = 7.4 \times 10^{-14}$ )比  $\text{PbSO}_4$  溶度积( $K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-8}$ )低 6 个数量级,使二者之间相互转化得以在一定条件下完成。以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为例,反应方程式为



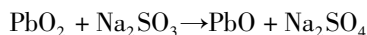
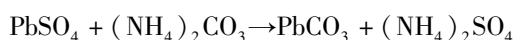
对铅矿进行湿法冶炼时,也通常依据这一原理,如 Wu 等<sup>[41]</sup>用甲磺酸浸出白铅矿后,通过使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对铅溶液进行沉淀,并再次用甲磺酸浸取,所得铅提取量为 98%。

#### (1) RSR 工艺<sup>[42]</sup>

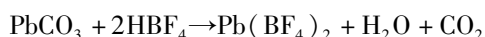
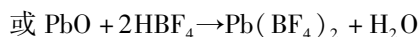
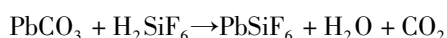
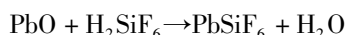
RSR 工艺由 Prengmann 和 McDonald 发明,主要包括  $\text{PbSO}_4$  脱硫-还原转化、溶液浸出和电解沉积 3 个过程(如图 4),以  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  为脱硫剂将  $\text{PbSO}_4$  转化为  $\text{PbO}_2$ ,使用  $\text{SO}_2$  或亚硫酸盐为还原剂将  $\text{PbO}_2$  还原为  $\text{PbO}$ ,再以质量分数 20% 的  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  或  $\text{HBF}_4$  溶液浸出,使铅以离子形式溶于电解液中。电

积过程分别以石墨或涂布  $\text{PbO}_2$  的钛板为阳极,铅或不锈钢板为阴极,在槽压 2.2 V、电流密度 216 A/ $\text{m}^2$  条件下电解 4 h,电流效率可达 96%,在阴极析出高纯度铅粉。该工艺可归纳为  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $\text{SO}_2$ / $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{HBF}_4$  三段式湿法电积工艺,主要反应应包括

#### ① $\text{PbSO}_4$ 脱硫-还原转化



#### ② 溶解浸出



#### ③ 电解沉积

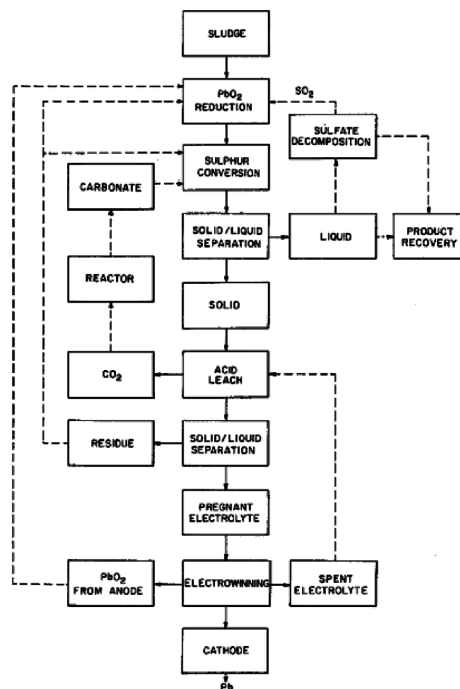
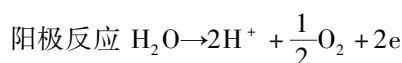
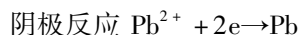


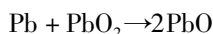
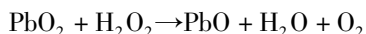
图 4 RSR 工艺流程图<sup>[42]</sup>

Fig. 4 Schematic representation of the RSR process for recovery of lead from the sludge of a lead acid battery<sup>[42]</sup>

#### (2) CX-EW 工艺<sup>[43]</sup>

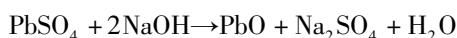
CX-EW 工艺类似于 RSR 工艺,不同的是以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为脱硫剂,以  $\text{H}_2\text{O}_2$  和铅粉为还原剂还原  $\text{PbO}_2$ ,可以归纳为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{HBF}_4$  三段式湿法电积工艺,相应还原反应为





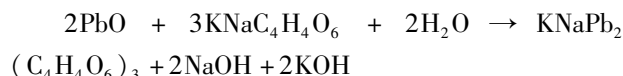
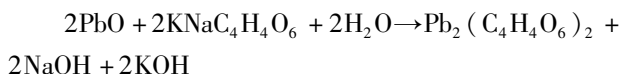
这两种典型工艺存在的问题包括: (1) 阳极析出副产物  $\text{PbO}_2$  不能彻底抑制; (2) 流程多、用时长、电耗高、消耗化学试剂多, 造成成本增加; (3) 电解废液中残留铅离子浓度较高, 对设备腐蚀性强, 且对环境危害大。与之类似工艺还有意大利 Ginatta 公司发明的专利<sup>[44]</sup>。

陈维平<sup>[45]</sup>提出了  $\text{NaOH-KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  溶液电积工艺以  $\text{NaOH}$  为脱硫剂对铅膏进行脱硫转化, 发生反应



脱硫正交实验在  $80^\circ\text{C}$ , 铅膏粒度为  $80 \sim 100$  目, 物质的量之比满足  $\text{H}_2\text{O}: [\text{PbSO}_4 + \text{NaOH}] = 10:1$ 、 $\text{NaOH}: \text{PbSO}_4 = 2.5:1$  条件下进行, 经  $80 \text{ min}$  脱硫实验, 脱硫率可达  $99.6\%$ 。

脱硫后的固体  $\text{PbO}$  用  $\text{NaOH-KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  溶液浸取, 形成含  $\text{Pb(II)}$  电解液, 将固液分离, 使用自制  $\text{Fe}^{2+}$  等还原剂将不溶滤渣中的  $\text{PbO}_2$  和  $\text{Pb}$  还原转化成  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  还可继续固液分离返回脱硫步骤。溶解过程反应包括

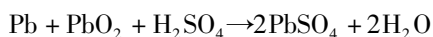


对  $\text{Pb(II)-NaOH-KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  电解液电沉积可得纯铅粉, 通过正交实验发现当各物质含量分别为  $\text{Pb } 40 \sim 100 \text{ g/L}$ 、 $\text{NaOH } 150 \text{ g/L}$ 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O } 150 \text{ g/L}$ 、电流密度  $150 \sim 250 \text{ A/m}^2$ 、室温条件下, 电沉积所得铅粉纯度为  $99.99\%$ 。使用真实物料, 经平行试验得到, 使用这种工艺, 铅直收率  $95.4\%$ 、铅总回收率达  $98.2\%$ 。与  $\text{RSR}$  工艺和  $\text{CX-EW}$  工艺等以碱性介质脱硫方法相比, 该工艺的电耗有所降低, 但阴极电沉积得到铅粉极易氧化, 加上不能抑制阳极析出副产物  $\text{PbO}_2$ , 以及酒石酸有机电解液后处理复杂等问题限制了其工业化生产。

### 3.2.2 新工艺

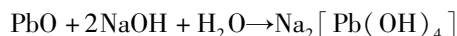
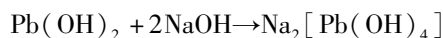
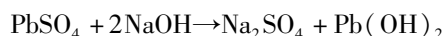
#### (1) 碱性浸出剂回收工艺

潘军青等<sup>[46]</sup>发明的湿法固液两相电解还原回收铅方法, 将含铅废料粉末与含  $\text{SnSO}_4$  的硫酸溶液反应, 以  $\text{SnSO}_4$  为反应催化剂, 相应氧化还原反应为



所得固形物用  $20\% \sim 45\%$   $\text{NaOH}$  溶液络合, 络

合萃取过程达到饱和后, 过滤并固液分离, 残留固形物可继续与  $\text{NaOH}$  溶液络合。相应络合反应为

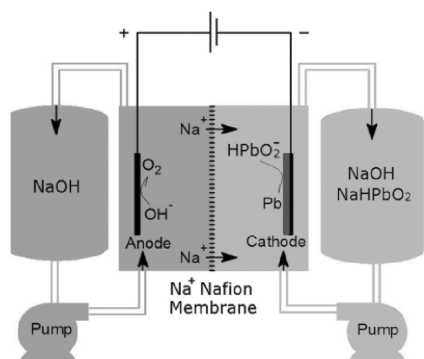


再向络合产生的含铅电解液加入电沉积添加剂并电解, 通过建立封闭电解液循环体系, 利用活化剂活化含铅物料和高效阳极催化析氧作用, 实现一步还原废旧铅酸蓄电池或铅酸蓄电池生产厂含铅废料, 从而回收金属铅, 阴极所得铅纯度为  $99.9\%$  以上, 阳极所得致密  $\alpha\text{-PbO}_2$  磨细后可直接用作铅酸蓄电池正极原料或添加剂。该方法用于废旧铅酸蓄电池单次铅的回收率可达  $98.6\%$  以上。

随后本课题组在 2010 年的工作是发明了一种电解碱性含铅溶液回收再生铅方法<sup>[47]</sup>, 通过前置催化转化和碱性脱硫浸取直接获得含铅碱性电解液, 再利用离子膜电解槽分级电解, 避免了电解过程中阳极室  $\text{HPbO}_2^-$  氧化为  $\text{PbO}_2$ , 可直接在阴极得到高纯度金属铅, 其副产物为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ , 具有环保、节能等优点, 该方法用于废旧铅酸蓄电池铅的回收率可达  $98.9\%$  以上。

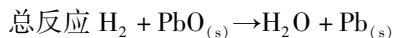
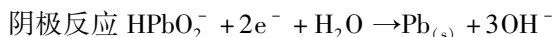
本课题组在 2011 年进一步的工作是系统研究了将铅膏、铅粉、催化剂和  $\text{NaOH}$  溶液反应得到  $\text{NaHPbO}_2$  转化过程, 并通过阴阳极室的  $\text{NaOH}$  浓度、电解温度对膜电解过程影响的探究, 使电解槽电压降低到  $1.23 \text{ V}$ , 电流效率达到  $99.85\%$ 。通过电解液的循环利用, 使铅的回收率达  $99.9\%$ 。实验表明, 当控制阴极电流密度为  $20 \text{ mA/cm}^2$  时, 吨铅耗电  $317 \text{ kWh}$ , 阴极电沉积铅的纯度达到  $99.9992\%$ , 该工艺的吨铅电耗仅为国外氟硅酸铅电积法的  $45\%$ , 并且电沉积铅的纯度也大幅度超过了国内和欧洲一级铅的标准(如图 5)<sup>[48]</sup>。

本课题组在 2011 年同时开展了联合法电解回收金属铅的研究<sup>[49]</sup>, 是我们课题组从原子经济性的角度来构建回收铅工艺的开始, 抛弃了原来需要先酸性催化转化铅膏成硫酸铅, 然后再脱硫的传统工艺。该发明通过先水洗铅膏除去残酸后, 直接加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液使铅膏发生脱硫反应, 随后进行固液分离得到  $\text{Na}_2[\text{Pb(OH)}_4]$  与  $\text{NaOH}$  混合溶液和  $\text{Pb}$  与  $\text{PbO}_2$  混合固体。将碱性含铅溶液在离子膜电解槽中进行分阶段电解的膜电解得到金属铅, 固体混合物则通过分两阶段恒压-恒流固相电解方法得到铅粉。该方法通过直接脱硫、碱性膜电解和碱性

图5 制备  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$  溶液电解槽<sup>[48]</sup>Fig. 5 Diagram of the electrolysis bath for the preparation of  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ <sup>[48]</sup>

固相电解的联合,不仅使电解可以连续循环进行,也显著减少了原来工艺需要大量消耗铅粉还原剂和 NaOH 脱硫剂的问题。

本课题组在 2011 年底发现  $\text{H}_2\text{O}$  具有比  $\text{PbO}$  更低的自由能, $\text{PbO}$  碱性溶液中具有可控和可逆的溶解-结晶过程,这些研究为重结晶制备高纯度的  $\text{PbO}$  和最终构建自发电能力的  $\text{H}_2$ - $\text{PbO}$  燃料电池提供了基础。本课题组通过近 2 年的工作,利用燃料电池和液流电池的原理,发明了  $\text{H}_2$ - $\text{PbO}$  燃料电池<sup>[50-51]</sup>。该燃料电池采用下列结构:使用氢负极并以 NaOH 为负极电解液,预重结晶得到的  $\text{PbO}$  溶解在热 NaOH 溶液中得到  $\text{NaOH}$ - $\text{NaHPbO}_2$  溶液,作为正极活性物质兼电解液, $\text{HPbO}_2^-$  通过循环泵在正极得到电子生成  $\text{Pb}$  和  $\text{OH}^-$ ,两个电极室之间采用阳离子交换膜隔开,放电时的电化学反应为



该反应标准电势为 0.297 V,实际工作电压可以达到 0.22 V,它的发明使现有需要电解酸性氟硅酸溶液变成了可以自放碱性  $\text{H}_2$ - $\text{PbO}$  燃料电池过程,直接获得了纯度高达 99.9992% 的金属铅和 99.7% 以上的回收效率,超过了欧洲 99.99% 纯度标准和 97% 的回收效率,这对于一家年产 40 万 t 的铅冶炼企业来说,每年可以多回收 1.2 万 t 金属铅和高达 1.6 亿元的回收利润,更重要的是减少了 1.2 万 t 铅对环境的排放。该电池的放电产物只有金属铅和水,实现了原子的有效利用,为回收铅工艺提出了新的思路,获得了 Nature Communications 编辑的肯定。

## (2) 酸性浸出剂回收工艺

Expósito 等<sup>[52]</sup>以氟硼酸为介质,发现使用氢气扩散电极(HDE)代替传统石墨阳极(DSA)能够降低电解过程能耗;以含  $\text{NaCl}$ 、 $\text{PbCl}_2$  的  $\text{HCl}$  溶液为介质,实验证明电流效率为 90%、能耗和产量(按  $\text{Pb}$  质量计)分别为 1.32 kWh/kg 和每天 83.4 kg/m<sup>2</sup>,由于铅离子会引起 HDE 上铂催化剂中毒,使恒电流实验和氢气氧化期间出现不正常的电势振荡现象,实验中使用 Nafion117 交换膜进行隔离<sup>[53,54]</sup>。

Volpe 等<sup>[55]</sup>以醋酸脲(200 ~ 500 g/L)浸取铅膏,并以不同形状(钉子形、刀片形和粉末)的铁为还原剂将产物还原为金属铅。实验发现,铁的比表面积对于反应速率有重要影响,使用最佳形态为粉末状,金属铅回收率达 99.7%。

潘军青等<sup>[56]</sup>在酸性固相电解技术的基础上发明了废极板直接电解回收金属铅和稀硫酸的方法,先对废旧铅酸蓄电池倒酸处理并剥离外壳,再将分离出的电池单元或电池组置于电解槽,以双电源多模块电解工艺回收铅,即将分离出的电池组正极组和负极组分别并联后,将铅电解槽和  $\text{PbO}_2$  正极组分别连接到电源 A 的正极和负极,并将  $\text{PbO}_2$  正极组和  $\text{Pb}$  负极组分别连接到电源 B 的正极和负极,控制电解温度和时间进行电解,使  $\text{PbO}_2$  极板和铅板上的含铅化合物转化为金属铅,在板栅上沉积得到回收铅板,并从电解液分离出硫酸,单次铅回收率高于 96%。该方法优点在于直接得到铅粉和硫酸,工艺流程简单。

针对现有酸性电沉积铅采用氟硅酸溶液带来的 HF 挥发等毒害身体和腐蚀周边环境的问题,潘军青等<sup>[57]</sup>发现铅离子在稀高氯酸溶液中具有很高的电沉积效率,并且钎钛阳极具有较长的使用寿命和催化析氧活性,提出了采用高氯酸溶液来湿法回收铅膏的新方法。该工艺先将铅膏加入盛有含催化剂的高氯酸溶液的反应釜中,使铅膏中的铅和二氧化铅发生氧化还原反应、氧化铅与酸反应均得到可溶性铅盐溶液,将溶液与硫酸铅为主的不溶性滤渣分离后,对高氯酸铅溶液电解获得金属铅、氧气及高氯酸电解液,该电解液能返回浸出工序循环使用;滤渣则通过常规重选工艺提纯,得到可直接作为产品的硫酸铅(如图 6)。该高氯酸回收铅工艺的铅回收率和电流效率分别为 98.6% ~ 99.8% 和 98.9% ~ 99.9%,吨铅电耗 470 ~ 535 kWh,相对原有氟硅酸电解工艺的吨铅电耗近 700 kWh 来说,降低了



29%。其浸出过程反应和电解过程的反应式为

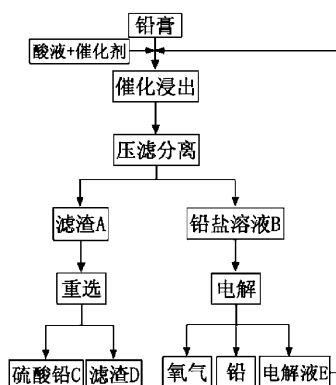
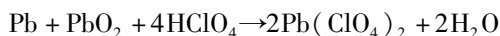


图6 酸性介质中湿法回收铅膏流程图<sup>[57]</sup>

Fig. 6 Schematic process for acid-mediated hydrometallurgical recovery of lead paste<sup>[57]</sup>

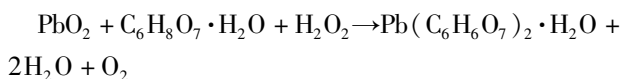
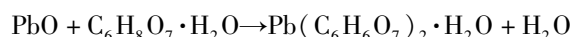
潘军青等<sup>[58-60]</sup>在此基础上提出了新的粗铅精炼方法。该方法可以将冶炼得到的粗铅直接作为阳极,在含添加剂的  $\text{HClO}_4\text{-Pb}(\text{ClO}_4)_2$  电解液中进行电解精炼。在阴极得到纯度高达 99.994% 以上的铅,同时在阳极得到含有贵金属的阳极泥。其优点在于不仅得到高纯度铅,将现有粗铅精炼的电流密度从  $200 \text{ A/m}^2$  提高到  $800 \sim 1200 \text{ A/m}^2$ ,且省去了火法预处理工序,使贵金属回收率提高<sup>[58-59]</sup>。本课题组进一步开发了以碱性  $\text{NaOH}$  溶液为电解液的粗铅精炼方法,先将粗铅在  $\text{PbO-NaOH}$  熔融液进行预脱 As 和 Sb,预提纯后的粗铅在含  $\text{PbO}$ 、助络合剂和电沉积铅添加剂的  $\text{NaOH}$  电解液中电解,在阴极得到的精炼铅可通过熔融和浇铸得到达到国家 Pb99.994 标准的铅锭,该方法优点在于  $\text{NaOH}$  电解液无毒、无挥发性、电导率高,且电解槽压仅有  $0.11 \sim 0.17 \text{ V}$ ,吨铅能耗为  $33 \sim 45 \text{ kWh}$ ,明显小于 Betts 氟硅酸精炼法  $120 \sim 130 \text{ kWh}$  的水平,具有显著节能效果<sup>[60]</sup>。

### 3.3 回收氧化铅工艺

目前回收铅延续了数千年的火法炼铅思路,使得废旧铅酸蓄电池铅回收都是以金属铅为最终目标产品,导致铅酸蓄电池的生产企业只能以电解精铅为原料、通过再次氧化得到氧化铅,这一传统的铅循环工艺路线,涉及了铅膏脱硫—火法高温冶炼—粗铅精炼—精铅熔化铸球—球磨氧化—氧化铅等漫长的生产环节,其中铅的高温冶炼、电解精炼和铅的球磨氧化是高能耗和高污染的重要环节。我们认为,实现铅的清洁回收的关键在于改变当前流程多和耗

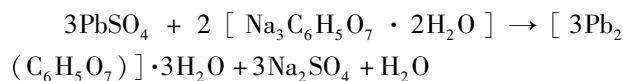
能高这个以金属铅为中心的传统思路,建立起废铅膏直接回收氧化铅的新工艺。近年来出现了直接将铅膏回收转化为氧化铅的新技术,不仅提高了铅回收率,而且回收得到的氧化铅能直接应用于铅酸蓄电池生产,从而降低了回收铅和电池生产成本。

Kumar 等<sup>[61]</sup>提出了柠檬酸浸取铅膏的回收氧化铅方法,并研究了反应时间、温度、反应物浓度及铅的氧化物与水反应的起始最佳比例。他们发现以  $\text{PbO}$  与  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{PbO}_2$  与  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  混合物反应,得到产物纯  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,室温下,每浸取  $1 \text{ mol PbO}$  最佳反应条件为  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液  $1 \text{ mol}$ 、起始物质的量之比满足  $\text{PbO}:\text{H}_2\text{O} = 1:3$ 、反应时间  $15 \text{ min}$ 。每浸取  $1 \text{ mol PbO}_2$  最佳反应条件为起始物质的量之比满足  $\text{PbO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:5$ 、反应时间  $60 \text{ min}$ 。仅使用柠檬酸浸取  $\text{PbO}_2$  时,虽然过滤后溶液中铅含量略有提高,但主要成分仍为  $\text{PbO}_2$ ,而柠檬酸铅浸取量很低。添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原剂可以使  $\text{PbO}_2$  还原为  $\text{PbO}$ ,从而有效促进柠檬酸的浸取。两种混合物反应所得铅回收率分别为  $99.98\%$  和  $99\%$ 。反应为



为了有效浸出铅膏中的  $\text{PbO}$  和  $\text{PbO}_2$ ,需加入过量  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,所得滤液中柠檬酸铅回收率高于  $98\%$ 。柠檬酸铅晶体在低于  $400^\circ\text{C}$  条件下即可灼烧灰化,产物可直接用于电池铅膏的制备。

Kumar 等<sup>[62]</sup>在柠檬酸浸取  $\text{PbSO}_4$  实验中发现仅用  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  不能有效去除  $\text{PbSO}_4$ ,而  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  共同作用于  $\text{PbSO}_4$  时,能获得类柠檬酸铅白色前驱体  $[\text{3Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,反应为



过量  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  有利于铅向溶液中的转移,当物质的量之比满足  $\text{PbSO}_4:\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.5:1$  以后达到稳定期,此时铅转移量达到  $20\%$ 。实验表明,溶液中铅含量随时间延长而降低,当物质的量之比满足  $\text{PbSO}_4:\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.5:1$ 、反应温度为  $40^\circ\text{C}$  时,反应  $60 \text{ min}$  铅转移比例上升至  $33\%$ ,而反应  $120 \text{ min}$  后铅转移比例仅上升  $20\%$ ,反应更长时间回收到的铅量没有明显变化。

在文献<sup>[61,62]</sup>基础上,杨家宽课题组<sup>[63]</sup>分别

以  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$  和  $\text{PbSO}_4$  模拟铅膏,按照物质的量之比  $n(\text{PbO}):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O})=1:1.5$ ,  $n(\text{PbO}_2):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:4:4$ ,  $n(\text{PbSO}_4):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O})=1:1:2$  反应,所得类柠檬酸铅前驱体能在  $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$  下直接焙烧出主要成分为  $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}$  的粉体,该粉体可用于制备铅膏。朱新峰等<sup>[64]</sup>又以柠檬酸钠与醋酸混合物分别与  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$  和  $\text{PbSO}_4$  反应回收铅,浸取所得产品均为纯柠檬酸铅前驱体  $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体。该方法原料费用有所降低、溶解铅膏更快速高效,且铅回收率可达 97% 以上。Yang 等<sup>[65]</sup>以柠檬酸与柠檬酸钠水溶液为浸出剂,并通过加入乙二醇调节产物形貌,形成沉淀前驱体晶体,该晶体在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧温度下可转化为  $\text{PbO}$  纳米颗粒,铅回收率约为 98%。雷立旭等<sup>[66]</sup>利用可溶性氢氧化物或碳酸盐为反应介质,并通过形貌控制剂和结构控制剂作用,制备了可用于铅酸蓄电池生产的纳微米级  $\text{PbO}$  超细粉末。

以上研究工作的缺点在于铅回收率因转化过程多而略低,焙烧所得  $\text{PbO}$  夹杂有  $\text{BaSO}_4$ ,不能满足正极铅膏的需要,加上处理过程柠檬酸和过氧化氢等原料消耗较多,使得回收铅成本较高。

为了克服现有工艺原料消耗多和流程长等问题,潘军青等<sup>[67]</sup>从构建原子经济反应为核心的再生氧化铅工艺出发,发明了从废旧铅酸蓄电池铅膏利用  $\text{Pb}$  和  $\text{PbO}_2$  之间的原子经济反应直接制备氧化铅的方法,先将铅膏、铅粉、催化剂和  $\text{NaOH}$  溶液反应得到  $\text{NaHPbO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  混合液,其中含有未反应铅粉和杂质,固液分离后冷却并过滤混合溶液,得到  $\text{PbO}$  晶体及含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaHPbO}_2$  的碱性溶液,向该溶液中加入  $\text{NaOH}$ ,冷却除去析出的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  固体,得到含有剩余  $\text{NaHPbO}_2$  的  $\text{NaOH}$  溶液,将  $\text{PbO}$  在  $\text{NaOH}$  中再次溶解-过滤-重结晶,得到纯净  $\text{PbO}$  固体(如图 7)。该方法铅回收率为 98.5%~99.2%, $\text{PbO}$  纯度可达到 99.99% 以上。

潘军青等<sup>[68]</sup>随后改进的原子经济法回收氧化铅工艺通过废旧铅膏与铅粉加热发生固相的原子经济反应得到  $\text{PbO}$ ,同时  $\text{Pb}$  和  $\text{PbO}_2$  自热产生的热量促使铅膏中残留的  $\text{PbO}_2$  分解得到  $\text{PbO}$ 、 $\text{NaOH}$  溶液脱硫和浸取,得到含铅碱性溶液和滤渣,将溶液净化、冷却,析出高纯度氧化铅。该方法利用  $\text{Pb}$  与  $\text{PbO}_2$  直接固相催化反应而避免了一般湿法回收铅工艺中用酸转化的问题,且无需消耗大量化学试剂,

满足清洁节能的要求。

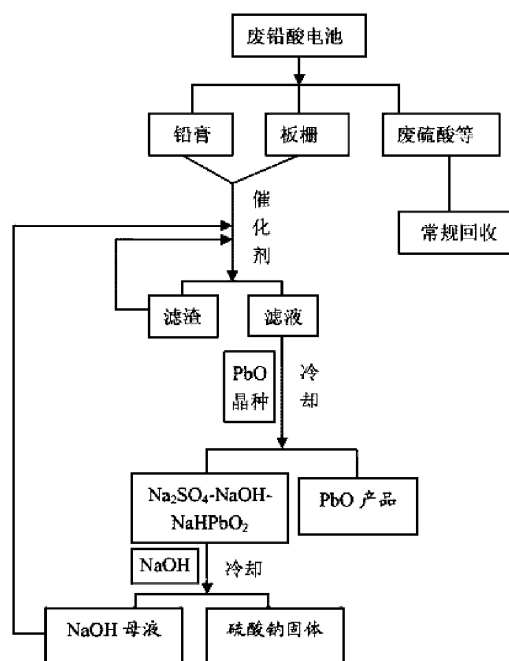


图 7 原子经济法直接回收铅膏流程<sup>[67]</sup>

Fig. 7 The process for atomic economic recovery of lead paste<sup>[67]</sup>

2013 年,北京化工大学和超威电源有限公司联合开展了原子经济法回收氧化铅的系统工作。该工作将预脱硫后的铅膏通过原子经济法回收氧化铅工艺经过 2 个阶段直接得到负极用  $\text{PbO}$  粉和高纯  $\text{PbO}$  粉,具体包含了下列 3 个技术群:(1) 铅膏的预提纯、 $\text{NaOH}$  溶液快速脱硫和免蒸发得到高纯度的硫酸钠( $\text{Pb}$  含量小于 20ppm)技术,克服了现有碳酸钠脱硫需要蒸发母液结晶耗能和循环难的问题;(2) 预脱硫铅膏中的  $\text{Pb-PbO}_2$  直接构建合成  $\text{PbO}$  的原子经济法快速催化自热反应,以及利用反应余热使脱硫产生的  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  和  $\text{PbO}_2$  同步分解生成  $\text{PbO}$  新工艺;(2)  $\text{PbO}$  粗品在  $\text{NaOH}$  溶液中的溶解-重结晶提纯分离技术。该工艺的核心是采用了原子经济反应,使所有的原子都尽可能地参与反应,并最大程度地转化为产品,得到了氧化铅主产品和硫酸钠副产品,其中的硫酸钡添加剂也作为负极粉得到回收。新工艺于 2014 年初开始日产 200kg 回收铅的扩大试验工作,并进行了大量连续的运行,相应的回收氧化铅粉制作的铅酸蓄电池在放电时间和大电流放电性能等方面达到或者超过了现有铅粉的水平,并获得了 300 多次的循环寿命。扩大试验的运行数据表明,新技术通过原子经济法回收氧化铅,将废旧的铅酸蓄电池中活性物质经过除杂之后,直接转化成氧

化铅,大幅度降低了铅酸蓄电池生产过程之中的原料成本,并避免了现有冶炼电解铅过程中需要耗费巨大能耗,极大的减少了冶炼污染环节铅的排放,实现了铅回收节能减排的目的。

#### 4 结束语

铅酸蓄电池因价格低、寿命长、功率密度高和能够大电流放电等优势一直占有其他储能设备无法代替的重要地位,在未来很长的时间里铅酸蓄电池仍然是应用比例最大的储能设备。今后减轻铅回收工作的压力在很大程度上仍依托铅酸蓄电池性能和循环寿命的改进。新型板栅结构、合金材料、铅碳电池和卷绕式铅酸蓄电池的发展有望进一步将铅酸蓄电池的比功率由现在的电动车铅酸蓄电池的 220 W/kg 提高至 1000 W/kg,同时循环寿命由现在的 500 ~ 1000 次提高至 2000 ~ 7000 次,甚至在汽车启停电池领域达到 8 万次以上,这些工作都非常有意义,将会极大降低单位功率对启动电池重量的需求,并降低电池更换次数。

由于火法冶炼存在高温冶炼导致的高能耗和铅二次污染等环境问题,使得湿法回收铅工艺逐渐看好。然而传统的湿法回收工艺存在化学原料损耗较大和流程多等带来的回收铅成本高和废液处理复杂等问题,促使其逐渐向低原料消耗和短流程的原子经济法回收铅工艺发展。

#### 参考文献:

- [1] 吕学隆. 全球铅酸电池市场发展现状及未来市场趋势 [C]// 2013 年中国国际铅酸电池高峰论坛, 天津, 2013-10-22.
- [2] International Lead & Zinc Study Group. Lead and zinc statistics. <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=3.html>, 2014.
- [3] 王子哲, 裴启涛. 废铅酸蓄电池回收利用技术应用进展[J]. 资源再生, 2008, 5: 56-57.  
Wang Z Z, Pei Q T. Progress of application on the recovery technology of the waste lead-acid batteries[J]. Resource Recycling, 2008, 5: 56-57. (in Chinese)
- [4] Perrin M, Saint-Drenan Y M, Mattera F, et al. Lead-acid batteries in stationary applications: Competitors and new markets for large penetration of renewable energies [J]. Journal of Power Sources, 2005, 144: 402-410.
- [5] 朱松然, 张勃然. 铅蓄电池技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988. 350.
- [6] 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, 2008, 43: 3054-3065.
- [7] 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.
- [8] Karami H, Yaghoobi A. Barium sulfate effects on the electrochemical behaviors of nanostructured lead dioxide and commercial positive plates of lead-acid batteries[J]. Journal of Cluster Science, 2010, 21: 725-737.
- [9] Naidenov V, Markov U. Influence of ultrasonic waves on the formation of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 236-242.
- [10] Moseley P T, Rand D A J, Monahov B. Designing lead-acid batteries to meet energy and power requirements of future automobiles[J]. Journal of Power Sources, 2012, 219: 75-79.
- [11] Shiomi M, Funato T, Nakamura K, et al. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 1997, 64: 147-152.
- [12] Calábek M, Micka K, Křivák P, et al. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 864-867.
- [13] Pavlov D, Rogachev T, Nikolov P, Petkova G. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191: 58-75.
- [14] Pavlov D, Nikolov P, Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 5155-5167.
- [15] Ebner E, Burow D, Börger A, et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries of micro-hybrid applications [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 483-389.
- [16] Zhao L, Chen B S, Wu J Z, et al. Study of electrochemically active carbon,  $Ga_2O_3$  and  $Bi_2O_3$  as negative additives for valve-regulated lead-acid batteries working under high-



- rate, partial-state-of-charge conditions [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 1–5.
- [17] Křivák P, Micka K, Bača P, et al. Effect of additives on the performance of negative lead-acid battery electrodes during formation and partial state of charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2012, 209: 15–19.
- [18] Petkova G, Nikolov P, Pavlov D. Influence of polymer additive on the performance of lead-acid battery negative plates[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 841–845.
- [19] Snyders C, Ferg E E, Dyl T V. The use of a polymat material to reduce the effects of sulphation occurring in negative electrodes due to the partial state of charge of lead acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012: 102–107.
- [20] Zhang P Q, O'Keefe T J, Yu P. Electrochemical characterization of the effects of impurities and organic additives in lead electrowinning from fluoborate electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 2001, 61: 207–221.
- [21] Takehara Z. Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery[J]. Journal of Power Sources, 2000, 85: 29–37.
- [22] Guo Y L, Niu L, Zhang S Y, et al. The electrochemical behavior of  $\text{PbSO}_4$  with different structures on Pb [J]. Journal of Power Sources, 2000, 85: 38–43.
- [23] Pavlov D, Petkova G, Rogachev T. Influence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on the performance of lead-acid battery negative plates[J]. Journal of Power Sources, 2008, 175: 586–594.
- [24] 陈冬, 程杰, 潘军青, 等. 碳作为铅酸电池集流体的研究进展[J]. 现代化工, 2011, 31(11): 25–28.
- Chen D, Cheng J, Pan J Q, et al. Progress in carbon materials as active materials carrier and current collector for lead acid batteries[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(11): 25–28. (in Chinese)
- [25] Ji K J, Xu C, Zhao H H, et al. Electrodeposited lead-foam grids on copper-foam substrates as positive current collectors for lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 307–316.
- [26] May G J, Maleschitz N, Diermaier H, et al. The optimization of grid designs for valve-regulated lead/acid batteries for hybrid electric vehicle applications[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 4520–4524.
- [27] Nakhaie D, Benhangi P H, Alfantazi A, et al. The effect of grid configurations on potential and current density distributions in positive plate of lead-acid battery via numerical modeling[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 189–196.
- [28] Guo W X, Shu D, Chen H Y, et al. Study on the structure and property of lead tellurium alloy as the positive grid of lead-acid batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475: 102–109.
- [29] Osório V R, Peixoto L C, et al. The effects of Ag content and dendrite spacing on the electrochemical behavior of Pb-Ag alloys for Pb-acid battery components[J]. Journal of Power Sources, 2013, 238: 324–335.
- [30] Soria M L, Trinidad F, Lacadena J M, et al. Spiral wound valve-regulated lead-acid batteries for hybrid vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174: 41–48.
- [31] Valenciano J, Fernández M, Trinidad F, et al. Lead-acid batteries for micro- and mild-hybrid applications [J]. Journal of Power Sources, 2009, 187: 599–604.
- [32] 蒋继穆. 国内外铅冶炼技术现状及发展趋势[J]. 有色冶金节能, 2013, 3: 4–8.
- Jiang J M. Situation and development trend of lead smelting technology at home and abroad[J]. Energy Saving of Non-Ferrous Metallurgy, 2013, 3: 4–8. (in Chinese)
- [33] 郭森魁, 何蔼平, 刘爱琴, 等. 火法炼铅新工艺和设备[J]. 上海有色金属, 2002, 23(1): 20–23.
- Guo S K, He A P, Liu A Q, et al. New pyrometallurgical processes and equipment for smelting lead [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2002, 23(1): 20–23. (in Chinese)
- [34] 陈梁, 李新战. 废旧铅蓄电池综合回收利用工艺[J]. 中国有色冶金, 2012, 1: 46–48.
- Chen L, Li X Z. Comprehensive recovery and utilization process of waste lead storage batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 1: 46–48. (in Chinese)
- [35] 潘军青, 孙艳芝, 宋方慧. 自重力接触电解法回收废铅酸电池含铅板栅的方法: 中国 103510109A [P]. 2014–01–15.
- Pan J Q, Sun Y Z, Song F H. A method of self-gravimetric contact electrolytic recovery for plumbous plates of spent lead acid batteries: CN 103510109A [P]. 2014–01–15. (in Chinese)
- [36] Andrews D, Raychaudhuri A, Frias C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead[J]. Journal of Power Sources, 2000, 88: 124–129.
- [37] Genaidy A M, Sequeira R, Tolaymat T, et al. Evidence-based integrated environmental solutions for secondary lead smelters: Pollution prevention and waste minimization technologies and practices[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407: 3239–3268.

- [38] Raghavan R, Mohanan P K, Swarnkar S R. Hydrometallurgical process of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58: 103–116.
- [39] 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.
- [40] Ellis T W, Mirza A H. The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 4525–4529.
- [41] Wu Z H, Dreisinger D B, Urch H, et al. Fundamental study of lead recovery from cerussite concentrate with methane sulfonic acid (MSA) [J]. Hydrometallurgy, 2014, 142: 23–25.
- [42] Prengaman R D, McDonald H B. Method of recovering lead values from battery sludge: US, 4229271[P]. 1980–10–28.
- [43] Olper M, Fracchia P. Hydrometallurgical process for an overall recovery of the components of exhausted lead-acid batteries: US, 4769116[P]. 1988–09–06.
- [44] Ginatta M V. Method for the Electrolytic Production of Lead: US, 4451340[P]. 1984–05–29.
- [45] 陈维平. 一种湿法回收废铅蓄电池填料的新技术[J]. 湖南大学学报, 1996, 23(6): 111–116.  
Chen W P. New technology of hydrometallurgical recovering lead from waste battery slurry[J]. Journal of Hunan University, 1996, 23(6): 111–116. (in Chinese)
- [46] 潘军青, 岳希红, 孙艳芝, 等. 一种清洁湿法固液两相电解还原回收铅的方法: 中国 101831668A[P]. 2010–09–15.  
Pan J Q, Yue X H, Sun Y Z, et al. A hydrometallurgically clean method through solid-liquid two phases to electro-reduce secondary lead: CN 101831668A[P]. 2010–09–15. (in Chinese)
- [47] 潘军青, 孙艳芝, 张超. 一种电解碱性含铅溶液回收再生铅的方法: 中国 101956214A[P]. 2011–01–26.  
Pan J Q, Sun Y Z, Zhang C. A method to recovery secondary lead by electrolyzing alkaline plumbous solution: CN 101956214A[P]. 2011–01–26. (in Chinese)
- [48] 潘军青, 孙艳芝, 伊晓波. 制备  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$  溶液和从含铅废料中回收铅的方法: 中国 102367577A[P]. 2012–03–07.  
Pan J Q, Sun Y Z, Yi X B. A method to prepare  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$  and recover lead from plumbous slurry: CN 102367577A[P]. 2012–03–07. (in Chinese)
- [49] 潘军青, 孙艳芝, 伊晓波. 联合式电解回收铅的方法: 中国 102367578A[P]. 2012–03–07.  
Pan J Q, Sun Y Z, Yi X B. A method for coordinative electrolyzing to recovery lead: CN 102367578A[P]. 2012–03–07. (in Chinese)
- [50] Pan J Q, Zhang C, 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.
- [51] 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: 1–6.
- [52] Expósito E, González-García J, Bonete P, et al. Lead electrowinning in a fluoborate medium. Use of hydrogen diffusion anodes[J]. Journal of Power Sources, 2000, 87: 137–143.
- [53] Expósito E, Iniesta J, González-García J, et al. Lead electrowinning in an acid chloride medium[J]. Journal of Power Sources, 2001, 92: 260–266.
- [54] Expósito E, Iniesta J, González-García J, et al. Use of hydrogen diffusion anodes during lead electrowinning in a chloride medium[J]. Journal of Power Sources, 2001, 101: 103–108.
- [55] Volpe M, Oliveri D, Ferrara G, et al. Metallic lead recovery from lead-acid battery paste by urea acetate dissolution and cementation on iron[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96: 123–131.
- [56] 潘军青, 孙艳芝, 王远, 等. 酸式湿法电解回收废铅酸蓄电池铅的方法: 中国 101291008A[P]. 2008–10–22.  
Pan J Q, Sun Y Z, Wang Y, et al. An acid hydrometallurgic method to recover waste lead acid batteries: CN 101291008A[P]. 2008–10–22. (in Chinese)
- [57] 潘军青, 王田, 钮因健, 等. 一种湿法回收废铅酸蓄电池中铅膏的再生铅方法: 中国 102618884A[P]. 2012–08–01.  
Pan J Q, Wang T, Niu Y J, et al. A hydrometallurgic method to recover paste of spent lead acid batteries: CN 10261884A[P]. 2012–08–01. (in Chinese)
- [58] 潘军青, 张轩, 钮因健, 等. 一种粗铅直接电解精炼的方法: 中国 102618883A[P]. 2012–08–01.  
Pan J Q, Zhang X, Niu Y J, et al. A method to directly electro-refine lead bullion: CN 10261883A[P]. 2012–08–01. (in Chinese)
- [59] 潘军青, 于亮, 钮因健, 等. 一种电解精炼粗铅的方法: 中国 102534662A[P]. 2012–07–04.  
Pan J Q, Yu L, Niu Y J, et al. A method to electro-refine lead bullion: CN 102534662A[P]. 2012–07–04. (in Chinese)

- Chinese)
- [60] 潘军青, 张超, 钮因健, 等. 一种精炼粗铅的方法: 中国 102534661A[P]. 2012-07-04.  
Pan J Q, Zhang C, Niu Y J, et al. A method to refine lead bullion; CN 102534661A[P]. 2012-07-04. (in Chinese)
- [61] 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.
- [62] Sonmez M S, Kumar R V. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurization of PbSO<sub>4</sub> by citric acid and sodium citrate solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 82-86.
- [63] 朱新峰, 刘万超, 杨海玉, 等. 以废铅酸电池铅膏制备超细氧化铅粉末[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 132-136.  
Zhu X F, Liu W C, Yang H Y, et al. Preparation of ultrafine PbO powders from lead paste in spent lead acid battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 132-136. (in Chinese)
- [64] Zhu X F, He X, Yang J K, et al. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250-251: 387-396.
- [65] Yang J K, Zhu X F, Kumar R V. Ethylene glycol-mediated synthesis of PbO nanocrystal from PbSO<sub>4</sub>: A major component of lead paste in spent lead acid battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 131: 336-342.
- [66] 雷立旭, 高鹏然, 戴源. 用废旧铅酸电池的电极活性物质制备超细氧化铅的方法: 中国 102747227A[P]. 2012-10-24.  
Lei L X, Gao P R, Dai Y. A method to prepare hyperfine PbO from active mass of spent lead acid batteries; CN 102747227A[P]. 2012-10-24. (in Chinese)
- [67] 潘军青, 宋爽, 孙艳芝. 一种回收废旧铅酸电池直接生产氧化铅的方法: 中国 103014347A[P]. 2013-04-03.  
Pan J Q, Song S, Sun Y Z. A method of recovery spent lead acid batteries to yield PbO directly; CN 103014347A[P]. 2013-04-03. (in Chinese)
- [68] 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: 中国 103146923A[P]. 2013-06-12.  
Pan J Q, Song S, Ma Y Q, et al. An atomic economic method to yield PbO by recovering spent lead acid batteries; CN 103146923A[P]. 2013-06-12. (in Chinese)

## Development and current situation of the recovery technology for lead acid batteries

PAN JunQing    BIAN YaRu

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This review briefly introduces the working principles of lead acid batteries and the current status of research in different areas, including additives to the plates, concentration of the electrolyte, design of the grid and structure of the batteries. Furthermore, the currently used methods of lead recovery are reviewed, particularly hydrometallurgical lead recovery involving both the classical method and new methods for the recovery of lead and lead oxide. Future directions in the study and recovery of lead acid batteries are also suggested.

**Key words:** lead-acid batteries; atomic economic method; pyrometallurgy; hydrometallurgy; lead recovery