doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.005

废铅膏在酒石酸钠体系直接固相电解制备粗铅

李新颖[1],王伟[1],谢锋[1],潘志刚[2],刘孝伟[2],衡振平[3],姬利红[3]

(1. 东北大学 冶金学院,沈阳 110819;
2. 安徽超威电源有限公司,安徽 池州 247100;
3. 郑州金泉矿冶设备有限公司,郑州 450000)

摘要:研究了利用酒石酸钠电解液对硫酸铅和废铅膏进行直接固相电解制备粗铅的工艺可行性。探索了阳极材质、电解液浓度、添加剂、电流密度、极距、电解温度等工艺条件对电解过程电流效率和电解能耗的影响。采用双盐桥参比电极对电解过程阴阳极电位进行监测,确立了最优工艺条件。在酒石酸钠浓度 1 mol/L、电流密度 375 A/m²、异极距 15 mm、温度 50 ℃条件下固相电解硫酸铅,电流效率可达 96.7%,吨铅电解能耗为 676 kWh,获得电解铅纯度为 99.8%。在上述条件下,固相电解废铅膏,其电流效率为 91.60%,吨铅能耗 1 068 kWh,铅纯度为 98.74%,电解液可通过补充氢氧化钠实现循环再生利用。

关键词:硫酸铅;废铅膏;酒石酸钠;阴极还原;固相电解

中图分类号:TF812 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)08-0024-09

Preparation of Crude Lead by Direct Solid Phase Electrolysis of Spent Lead Paste in Sodium Tartrate System

LI Xin-ying[1], WANG Wei[1], XIE Feng[1], PAN Zhi-gang[2], LIU Xiao-wei[2], HENG Zhen-ping[3], JI Li-hong[3]

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Anhui Chaowei Power Supply Co., Ltd., Chizhou 247100, Anhui, China;
3. Zhengzhou Jinquan Mining and Metallurgy Equipment Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The feasibility of preparation of crude lead by direct solid phase electrolysis of lead sulfate and waste lead paste in sodium tartrate electrolyte was studied. Effects of anode materials, sodium tartrate concentration, additives, current density, electrode spacing, and temperature on current efficiency and energy consumption were studied. Two reference electrodes were employed to monitor cathode and anode potential and the optimal process parameters were established. The current efficiency, electrolytic energy consumption, and lead purity can reach 96.7%, 676 kWh/tPb, and 99.8%, respectively under the conditions including sodium tartrate concentration of 1 mol/L, current density of 375 A/m², electrode spacing of 15 mm, and temperature of 50 ℃ during solid phase electrolysis of lead sulfate. Under the above conditions to electrolyze waste lead paste, the current efficiency, electrolytic energy consumption, and lead purity is 91.60%, 1 068 kWh/tPb, and 98.74% respectively. The electrolyte can be regenerated and recycled by adding sodium hydroxide.

Key words: lead sulfate; spent lead paste; sodium tartrate; cathodic reduction; solid phase electrolysis

---

收稿日期:2022-03-25

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1908303);
辽宁省"兴辽英才计划"项目(XLYC2008035);沈阳市科技计划项目(20-206-4-04)

作者简介:李新颖(1996-),女,硕士研究生;**通信作者**:王伟(1985-),男,副教授

目前,废铅膏回收转换技术存在流程较长、环境友好性较差等问题,铅重金属元素对环境和生物都存在较大的隐患。废铅蓄电池的种类及使用状态不同,不同废铅膏中的含铅组分略有差别,通常废铅膏中主要元素为 Pb,含量高达 74.5%,主要成分为硫酸铅和铅的氧化物,硫酸铅含量最多约占 64.5%,二氧化铅含量约为 29.5%[1-2]。目前对硫酸铅的处理主要是火法高温熔炼,加入还原剂实现 $PbSO_4$ 还原,但该技术对温度的高需求造成了能耗居高不下,且生成的 SO_2 环境友好性差[3-5]。采用湿法浸出—电解沉积工艺,硫酸铅难以被浸出,常依赖于脱硫得到脱硫铅膏继续浸出,存在着成本高、副产物经济效益低的问题[6-7]。潘军青等[8]使用石灰和氨水对废铅膏直接浸出,过滤掉石膏,得到脱硫铅膏,此工艺虽大幅度降低脱硫成本,但铅膏处理流程长等问题使其难以实现工业化。采用湿法浸出—电解沉积工艺,较易处理废铅膏中的非硫含铅组分,浸出渣主要为硫酸铅。

在废铅膏固相电解早期研究中,以氢氧化钠作为电解液,将废铅膏放置在阴极还原为金属铅,电流效率 85%,吨铅电耗为 350 kWh,其电流效率低,且每次电解都需补充大量氢氧化钠,成本较高[9]。贺山明等[10]以硫酸铵-氨水缓冲液为电解液,研究了废铅膏的固相电解工艺,最优工艺条件下阴极电流效率高达 91.68%,吨铅电耗为 493.89 kWh,平均氨耗量为 57.83 kg,电解铅纯度 99.89%,但氨水会对身体造成损伤。DAI 等[11]在 200 g/L 的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液中探究了硫酸铅固相电解还原的动力学机制,并对整个过程进行了经济评价,获得电流效率 85.57%,处理一吨硫酸铅电耗 609.6 kWh,电解产物中铅元素占比 97.2%,但是难以实现工艺尾端清洁回收。胡彪等[12]研究了硫酸体系固相电解,既解决脱硫的问题还能获得硫酸,硫酸经纯化后,可以用于铅酸电池电解液,简化了工艺流程,环境友好,电解效率为 1.2 kg/(m^2·h),每吨铅膏能耗在 1 800 kWh 以下,获得的电解铅纯度高达 99.7%。但是在酸性体系铅还原电位高,导致能耗较高,并且阴极不可避免地大量析氢,造成电解效率不高。

酒石酸钠溶液是一种较为绿色的电解液,硫酸铅微溶于酒石酸钠溶液。本文使用酒石酸钠溶液为电解液,对硫酸铅和废铅膏进行固相电解。采用双盐桥参比电极监控固相电解过程中阴阳极电位变化规律,研究了阳极板材质、电解液浓度、电流密度、极距、电解温度对硫酸铅固相电解的槽电压(以下简称槽压)、阴阳极电位、能耗、电流效率的影响,以及废铅膏中组分在该体系中的电解效果,探究了电解液循环再生对于硫酸铅固相电解的影响。

1 试验

1.1 材料制备

阴极板为316L 不锈钢板,尺寸为40 mm×40 mm,以等面积钛镀钌铱板材作为阳极,将待反应物料涂于阴极并在 40 ℃下固化 2 h。使用高性能电池测试系统恒流充电模式进行电解,在电解过程中,阴极生成金属铅,固着在阴极板底部,导电性增强,阴极电位会出现短时间的下降,逐步达到析氢过电位,此时析氢和还原同时进行,致使电位上升,当物料还原结束时,电位会趋于平稳,此拐点即为槽压拐点,电解终点需综合槽压拐点、阴极析氢现象和理论电解时间共同判定[13]。电解装置示意图如图 1 所示,将参比电极插入鲁金毛细管,用饱和氯化钾溶液填充,待阴阳极板放好后,分别固定两参比电极,使其紧贴极板表面,分别监控其在电解过程中阴、阳极电位变化。

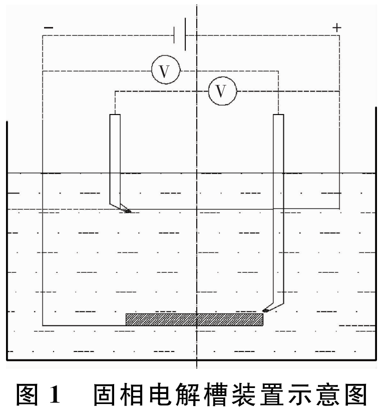


图 1　固相电解槽装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of electrolytic cell

1.2 试验原理

将硫酸铅涂在阴极表面,通过外加电源在阴极实现含铅组分的还原,获得单质铅,主要反应如式(1)～(3)所示,阳极发生析氧反应,如式(4)所示。

$$PbSO_4+2e=Pb+SO_4^{2-}\quad E_0=-0.356\ V \tag{1}$$

$$2Pb^{+}+2e=Pb\quad E_0=-0.126\ V \tag{2}$$

$$2H^{+}+2e=H_2\quad E_0=0\ V \tag{3}$$

$$2OH^{-}+2e=H_2O+0.5O_2\quad E_0=0.401\ V \tag{4}$$

电流效率计算公式:

$$m_{理论}=ITM/nF \tag{5}$$

$$\eta=m_{实际}/m_{理论} \tag{6}$$

电解能耗计算公式:

$$W = \frac{UIT}{m} \times 1000 \tag{7}$$

式中,I 为电流(A);T 为达到电解终点时间(min);M 为摩尔质量;n 为反应的电荷;F 为法拉第常数,96 485 C/mol;W 为电解生成一吨铅消耗的电能(kWh);m 为生成铅的质量(g);U 为平均槽压(V)。

2 结果与讨论

2.1 阳极材料的影响

分别选用石墨、铅板和钛镀钌铱阳极,在0.5 mol/L的酒石酸钠溶液中、电流密度375 A/m²、极距15 mm、常温条件下电解硫酸铅,研究了阳极种类对硫酸铅固相电解的影响,结果如表1所示。采用铅阳极进行电解,其槽压较高,这是由于,在该体系中,铅阳极的析氧催化性能较差,同时,铅微溶于酒石酸钠溶液,经过12次电解循环,阳极共减重8.2%,同时,当电解温度较高时,铅阳极易发生蠕变而导致阳极变形。石墨阳极的析氧过电位低于铅基阳极,但石墨阳极在较长时间电解后,易被氧化,电解液循环使用后,颜色由透明转变为棕黑色,其稳定性较差。涂层钛阳极由于其良好的析氧催化活性,具有较低的阳极析氧电位,并且稳定性较好,因此,本研究选用涂层钛阳极开展后续研究。

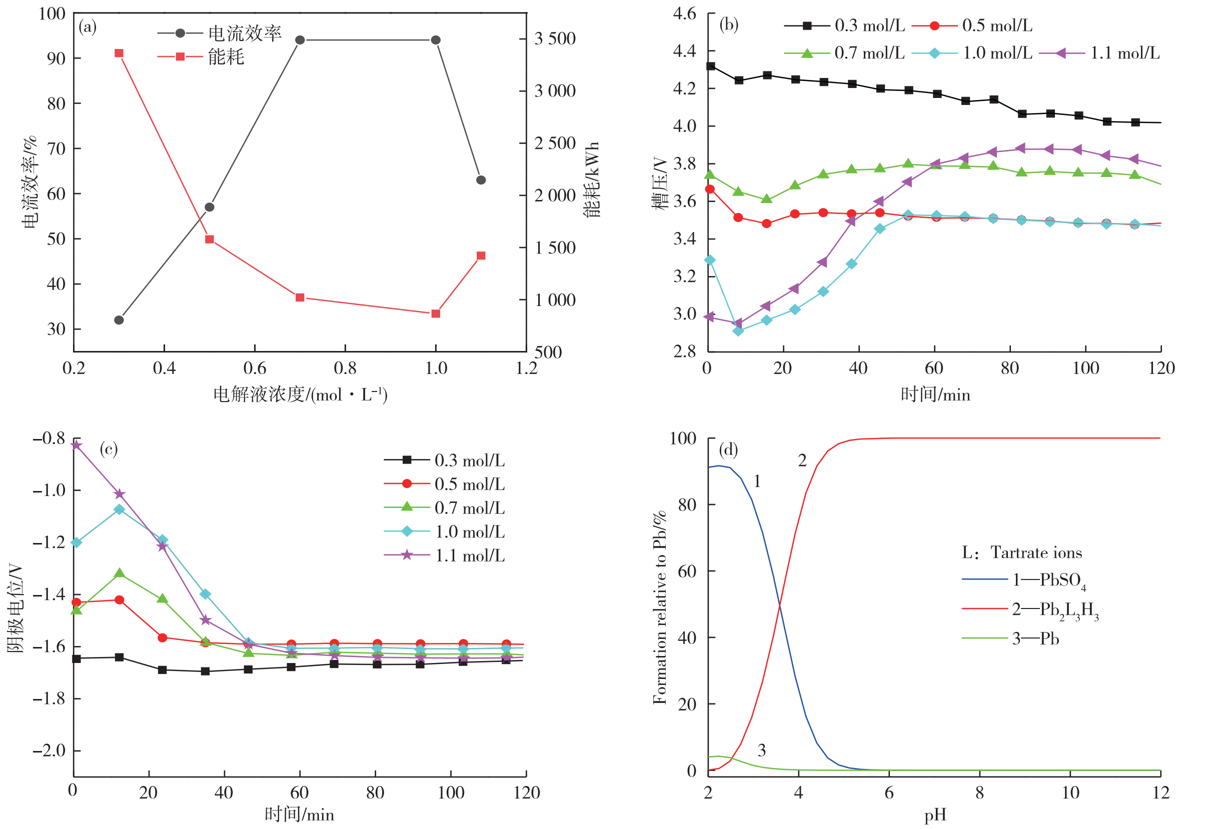
表1 阳极板材料对电流效率,能耗和槽压的影响

Table 1 Effects of anode materials on current efficiency, energy consumption and cell voltage

阳极材料	电流效率/%	能耗/kWh	达到电解终点时间/min	槽压/V	阳极电位/V
铅阳极	54.32	1 806	100	3.61	1.456
石墨阳极	54.79	1 357	75	3.62	1.440
涂层钛阳极	57.48	1 263	72	3.51	1.430

2.2 电解液的浓度

设定电流密度375 A/m²,极距15 mm,研究了电解液浓度对硫酸铅固相电解的影响。当酒石酸钠浓度从0.3 mol/L提高至1.0 mol/L时,电流效率由32%急剧上升至94%,电解能耗从3 364 kWh降低至835.5 kWh,如图3a、3b所示,这可能是由于随



(a)电流效率和电解能耗;(b)槽压;(c)阴极电位;(d)硫酸铅在酒石酸盐中的物种分布图

图2 酒石酸钠浓度对硫酸铅固相电解的影响

Fig. 2 Effects of sodium tartrate concentration on lead sulfate solid phase electrolysis

着酒石酸钠浓度的提高，溶液初始 pH 升高，降低了析氧反应电位，同时，提高了溶液电导率，进一步降低了电解槽电压。如图 3c 所示，硫酸铅微溶于酒石酸钠，随着酒石酸钠浓度的升高，阴极表面铅离子浓度增加，有利于电解的进行，降低了阴极过电位。当酒石酸钠溶液浓度进一步提高至 1.1mol/L 时，如图 3d 硫酸铅在酒石酸盐中的物种分布图所示，当溶液浓度提高，提高了溶液 pH，促进了硫酸铅的溶解，增加了 Pb^{2+} 全部沉积的耗时，延长了到达电解终点的时间，增大了能耗，且部分电解铅反溶造成电流效率降低。所以选择酒石酸钠浓度为 1mol/L，该条件下，槽压为 3.15V，电流效率为 94.34%，能耗为 865.5 kWh。

2.3　添加剂的影响

在电流密度 375 A/m^2、酒石酸钠浓度 1 mol/L、极距 15 mm 的条件下，研究了酒石酸和氢氧化钠添加对硫酸铅固相电解的影响，结果如表 2 和图 3 所示。少量加入酒石酸后，电解能耗和槽电压小幅度提高，虽然加入酒石酸后，电解液电导率提升，但是由于电解液 pH 的下降导致阳极析氧过电位提高，从而提高了电解槽压及能耗，当加入酒石酸摩尔分数达到 10%时，电解液 pH 进一步降低，析氢现象明显。考虑阳极析氧反应消耗 OH^-，因此少量添加氢氧化钠有助于实现电极迅速极化，溶液电阻与析氢反应迅速达到动态平衡，较为快速到达电解终点，表现为槽压降低，能耗降低，电流效率升高。综合试剂成本考虑，本文选用 1 mol/L 酒石酸钠溶液作为电解液。

表 2　不同添加剂电解过程的电流效率、能耗和槽压

Table 2　Current efficiency, energy consumption and cell voltage of electrolytic processes with different additives

加缓冲液的摩尔分数	电流效率/%	能耗/kWh	达到电解终点时间/min	槽压/V
10% $C_4H_4O_6$	93	1 108	56	4.29
3% $C_4H_4O_6$	95.90	981	50	3.64
0	94.34	865	55	3.15
5% NaOH	95	804	49	3.01

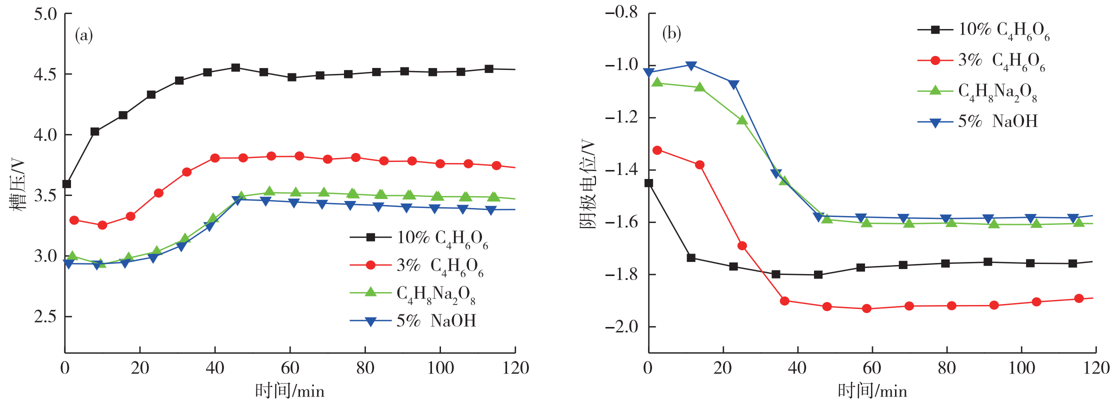
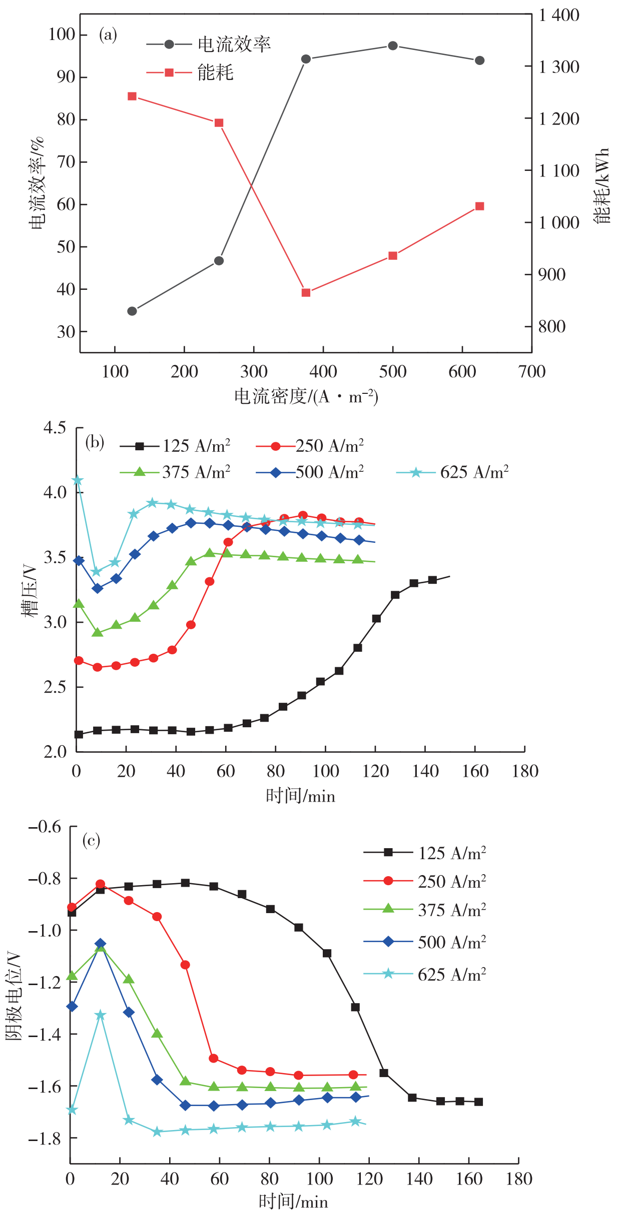


图 3　硫酸铅固相电解添加剂对槽压(a)和阴极电位(b)的影响

Fig. 3　Effects of additives on cell voltage(a) and cathode potential(b) of lead sulfate solid phase electrolysis

2.4　电流密度的影响

在酒石酸钠浓度 1 mol/L、极距 15 mm 的条件下，研究了电流密度对硫酸铅固相电解的影响。如图 4a 可以看出，随着电流密度的增加，电流效率先变大再减小，能耗先减小后变大。如图 4b、4c 可知，槽压随着电流密度的增长而上升，这是由于随着电流密度的增加，阳极析氧反应和阴极硫酸铅还原反应的过电位增加，同时，溶液电压降也同步增加，导致槽压升高，阴极过电位的增大，加剧了阴极析氢副反应，降低电流效率。当电流密度较低时，虽然槽压较低，但需要较长时间达到电解终点，从而使得电解能耗较高，电流效率较低。因此选择电流密度为 375 A/m^2，该条件下电流效率为 94.34%，能耗为 865 kWh，槽压为 3.15 V。



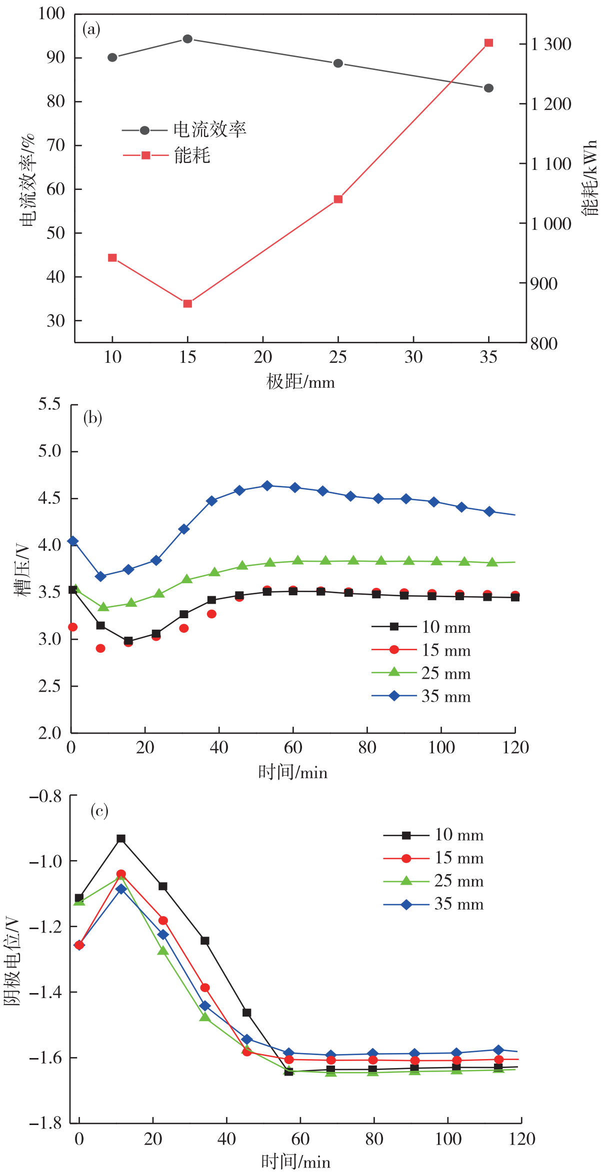
(a)电流效率和电解能耗;(b)槽压;(c)阴极电位

图 4　电流密度对硫酸铅固相电解的影响

Fig. 4　Effects of current density on lead sulfate solid phase electrolysis

2.5　极距的影响

在电流密度 375 A/m^2、酒石酸钠浓度 1 mol/L 条件下,研究了极距对硫酸铅固相电解的影响。从图 5a 可以看出,随着极距的增加,电解能耗先稍有降低再升高,电流效率先变大再减小。随着极距的增大,阴阳极面板之间的溶液电阻变大,从而导致了电解槽压的增大。如图 5b 所示,但当极距为 10 mm 时,由于极距很低,阳极析氧反应生成的氧气容易在阴阳极面板之间形成“空区”,从而增大了槽压,同时,阳极生成的氧气气泡对于阴极涂覆的硫酸铅还原的干扰,导致了电流效率稍有下降。综合电流效率和能耗影响,极距为 15 mm 时为最优工艺,该条件下电流效率为 94.34%,能耗为 865 kWh,槽压为 3.15 V。



(a)电流效率和电解能耗;(b)槽压;(c)阴极电位

图 5　电解极距对硫酸铅固相的影响

Fig. 5　Effects of electrode distance on lead sulfate solid phase electrolysis

2.6　温度的影响

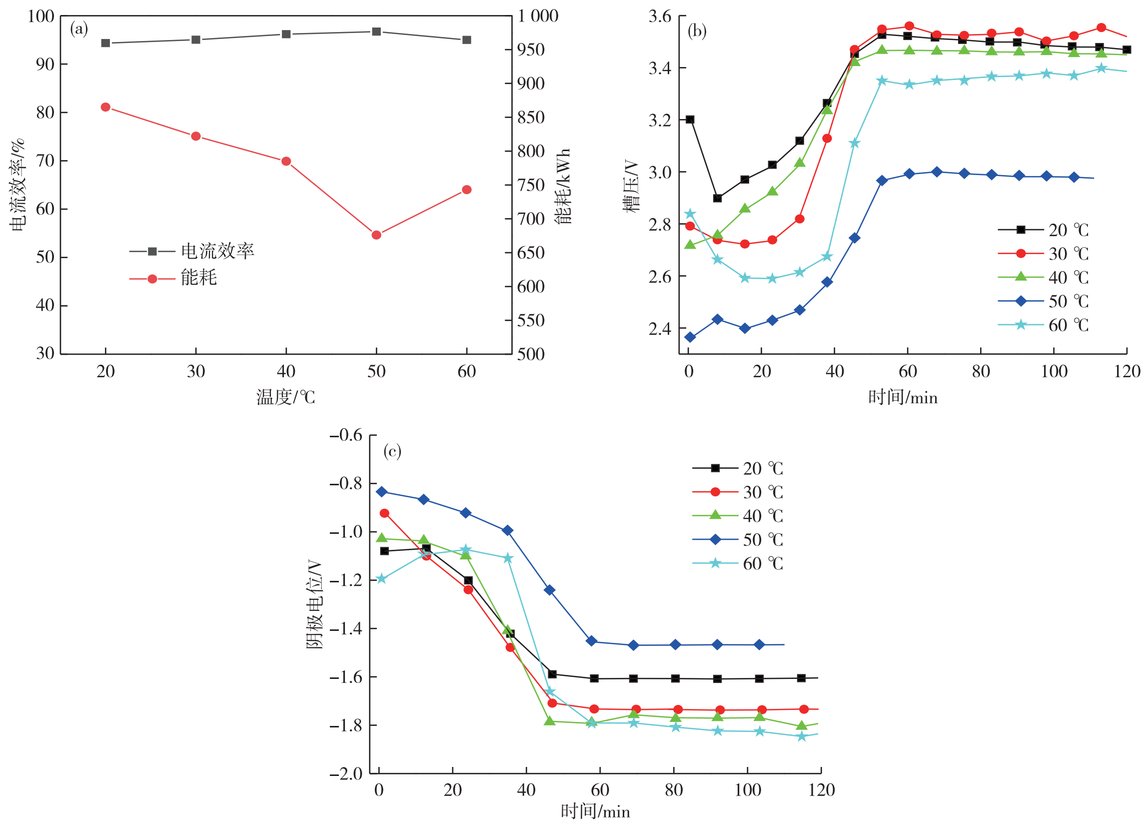
在阴极涂层厚 1.5 mm、电流密度 375 A/m^2、酒石酸钠浓度 1 mol/L、极距 15 mm 的条件下,研究了温度对硫酸铅固相电解的影响。如表 3 所示,当电解温度低于 50 ℃时,电解槽压和能耗均随着温度的升高而降低,这是由于阳极析氧反应及阴极硫酸铅还原反应的速率均随着温度的升高而加快,导致了阴、阳极反应过电位的降低,同时,电解温度的升

高,降低了溶液电阻,进一步降低槽压;当电解温度超过 50 ℃后,电流效率急剧降低,这主要是由于温度过高会加剧电解液的蒸发和溶液浓度的增加,同时,可能会导致阴极生成的铅反溶至电解液,从而降低电流效率。综合考虑,最佳电解温度为 50 ℃,此时电流效率为 96.71%,能耗为 676 kWh。

表 3　温度对电流效率和电解能耗和槽电压的影响

Table 3　Effects of electrolysis temperature on current efficiency, energy consumption and cell voltage

温度	电流效率/%	能耗/kWh	槽压/V	阴极电位/V	阳极电位/V
20	94.34	865	3.15	−1.305	1.586
30	95.03	822	3.03	−1.32	1.48
40	96.18	785	2.94	−1.27	1.41
50	96.71	676	2.53	−0.99	1.31
60	94.99	743	2.84	−1.21	1.26



(a)电流效率和电解能耗;(b)槽压;(c)阴极电位

图 6　电解温度对硫酸铅固相电解的影响

Fig. 6　Effects of electrolysis temperature on lead sulfate solid phase electrolysis

2.7　电解液再生循环

在废铅膏固相电解过程中,阳极发生析氧反应,释放氢离子,随着电解的进行,溶液 pH 下降,需通过补碱实现电解液循环利用。本文对照进行补充氢氧化钙和氢氧化钠试验循环 5 次,一次电解后溶液 pH 为 5 左右,经少量补充氢氧化钠可实现电解液重新快速达到所需 pH。再次电解时槽压变化不大,经 5 次循环后电解效率仍可达到 80%,能耗为 1 190 kWh,平均槽压 3.63 V。而加入氢氧化钙既调节溶液 pH,又能达到脱硫效果。在补充氢氧化钙后,生成硫酸钙过滤后,溶液中还有剩余的钙离子,在循环的过程中,随电解的进行,阴极附近不断产生硫酸根离子,结合成难溶的硫酸钙,导致溶液电导率下降。此过程固相电解和脱硫同时进行,直至电解结束,槽压趋于稳定。经 5 次循环后槽压升幅达 7.8 V,能耗高达 5 527 kWh。

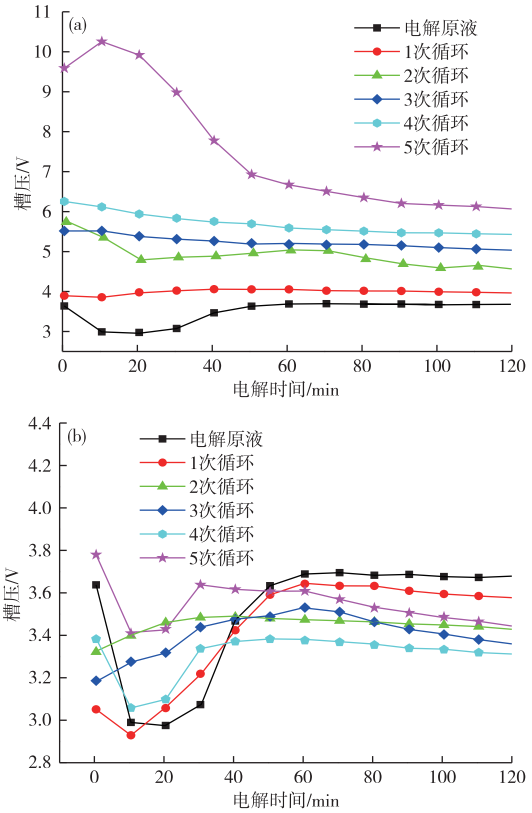


图7　电解后液补充氢氧化钙(a)和氢氧化钠(b)循环再生对槽压的影响

Fig. 7　Effects of addition of calcium hydroxide(a) and sodium hydroxide(b) in regenerated electrolyte on cell voltage

对未进行电解的酒石酸钠溶液及经过5个电解循环后分别添加氢氧化钙和氢氧化钠再生的电解液进行红外光谱测试，结果如图8所示。未进行电解的酒石酸钠溶液，在1 120、1 400、2 100 cm^{-1}处存在三个特征峰，分别对应于—C—O—C、—O—H、—C=O。酒石酸钠溶液经5次电解循环后，加入氢氧化钠能够较好地还原图8所示特征峰A、B、C，且电解结束后特征峰不消失，而氢氧化钙则造成了酒石酸钠分子上A、B峰的振动、伸缩和C峰的宽化，尤其是在5次循环后再加氢氧化钙溶液浓度明显降低，造成能耗升高。因此，为实现酒石酸钠体系电解液循环再生，选用氢氧化钠作为补碱添加剂。对比氢氧化钠电解试验，碱耗相近但是能够有效提高电流效率。

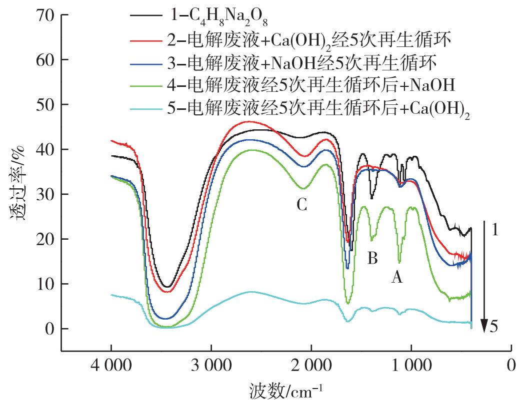


图8　电解后液补碱前后红外谱图图

Fig. 8　Infrared spectrum of electrolyte before and after alkaline addition

2.8　铅膏固相电解

参照废铅膏的物相组成，配置了不同的模拟铅膏(m_0～m_3)，以及使用某公司所提供的废铅膏m_4，在酒石酸钠体系中进行固相电解研究，模拟铅膏的物相组成如表4所示。

表4　模拟铅膏的物相组成

Table4　Chemical compositions of simulated lead paste　/%

组分名称	m_0	m_1	m_2	m_3	m_4
$PbSO_4$	100	56.02	54.27	53.50	52.10
PbO_2	0	43.98	42.60	42.00	40.90
PbO	0	0	3.13	3.08	3.00
Pb	0	0	0	1.42	1.38

$PbSO_4$导电性较差，PbO_2和PbO的导电性优于$PbSO_4$，而Pb具有最佳的导电性，加入PbO_2后，阴极反应物导电性提高，但是从PbO_2还原成Pb需要4电子转移，而从$PbSO_4$还原成Pb只需2电子转移，因此，PbO_2还原成Pb阻力较大，阴极过电位高(见式8～9)，从而增大槽电压与电解能耗。与m_1相比较，m_2加入PbO后，进一步提升了m_1的导电性，由于PbO还原成Pb只需2电子转移，比PbO_2更容易被还原成Pb，因此，降低了槽压。m_3在m_2的基础上，加入了金属Pb，阴极表面的导电性进一步提升，因此，槽电压继续降低。对于实际废铅膏m_4，其中可能由于部分的杂质影响，阴极过电位以及槽压均较m_3上升(表5)。

$$PbO+H_2O+2e=Pb+2OH^-$$

$$E_0=-0.578\ \text{V} \tag{8}$$

$$PbO_2+H_2O+2e=PbO+2OH^-$$

$$E_0=-0.280\ \text{V} \tag{9}$$

表 5　铅膏不同组分固相电解过程中电流效率、能耗和槽压的变化

Table 5　Change of current efficiency, energy consumption and cell voltage in solid phase electrolysis of different components of lead paste

阴极物料名称	电流效率/%	能耗/kWh	槽压/V	阴极电位/V
m_0	96.71	676	2.53	−0.99
m_1	89.32	1 112	2.99	−1.53
m_2	90.31	1 033	2.84	−1.28
m_3	92.00	963	2.71	−1.25
m_4	91.60	1 068	2.91	−1.51

如图 9 所示，m_1 在阴极板内表面生成形貌紧致的铅，外表面为海绵状铅。可能是由于 $PbSO_4$ 导电性差，而 PbO_2 具有良好的导电性，混入 PbO_2 后阴极表面的涂料结合力增强，底层的电子密度大，改变了电化学晶核形成方式，使得阴极底层铅平滑致密。而外层电子密度相对较小，铅析出速度较慢，析氢后气泡的产生阻碍了上层铅的均匀生长，形成海绵状铅。

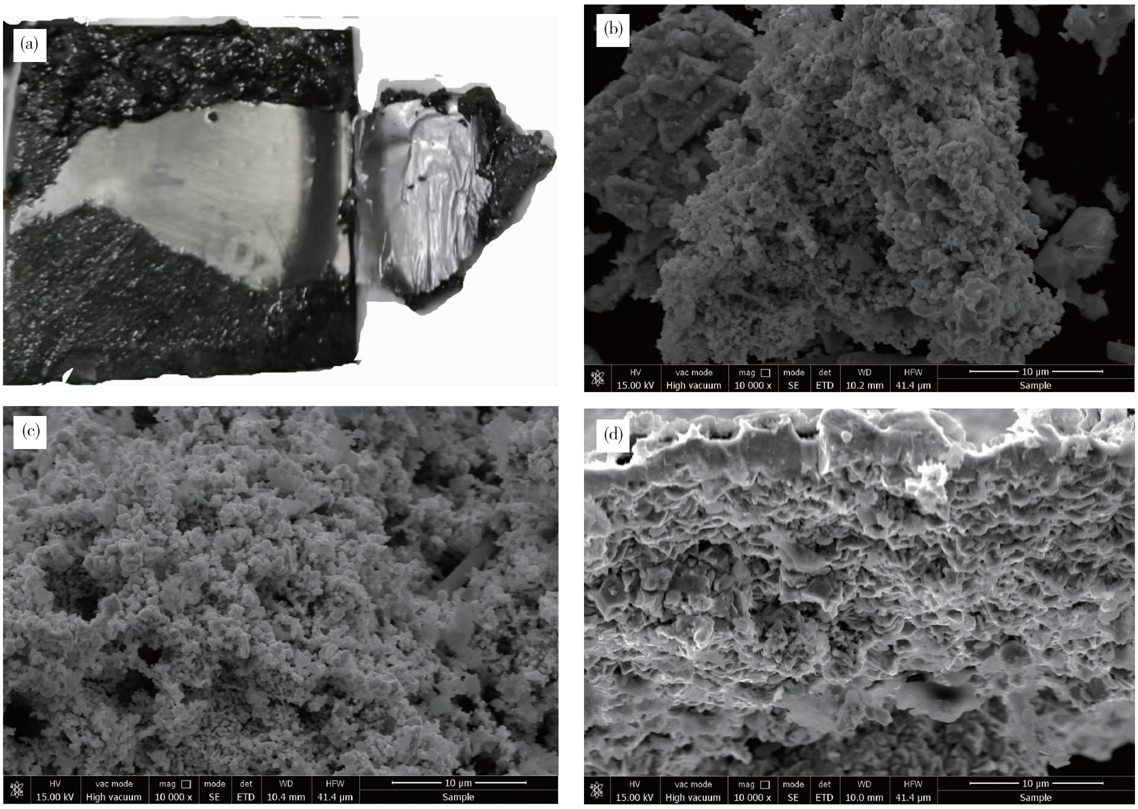


图 9　(a)废铅膏电解产物实物图；(b)硫酸铅电解产物图；(c)废铅膏电解产物外表面图；(d)废铅膏电解产物内表面侧切图

Fig. 9　(a) Morphology of waste lead paste electrolysis product; (b) SEM image of lead sulfate solid-phase electrolysis product; (c) SEM image of the outer layer of waste lead paste solid-phase electrolysis product; (d) SEM image of the inner layer of waste lead paste solid-phase electrolysis product

3　结论

1)在阴极板涂层厚 1.5 mm、电解液酒石酸钠浓度 1 mol/L、极距 15 mm、电流密度 375 A/m^2、电解温度 50 ℃的条件下，固相电解硫酸铅，到达电解终点时间为 54 min，电解产物铅纯度为 99.81%，电流效率 96.71%，吨铅能耗 676 kWh；在上述条件下，电解废铅膏，电流效率 91.60%，能耗 1 068 kWh，电解产物铅纯度为 98.74%，电解结束后电解液亦可以循环使用。采用酒石酸钠体系对硫酸铅和废铅膏进行固相电解是可行的。

2)通过补加氢氧化钠可以实现电解液循环使

用。经五次循环后，电解效率仍可达80%，能耗1 190 kWh，平均槽压3.63 V。

参考文献

[1] 朱新峰，杨丹妮，胡红云，等.废铅酸蓄电池铅膏性质分析[J].环境工程学报，2012，6(9)：3259-3262.
ZHU X F，YANG D N，HU H Y，et al. Analysis of the properties of lead paste for spent lead-acid batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2012，6(9)：3259-3262

[2] 程宇，胡琪卉.废铅膏的回收再利用研究进展[J].蓄电池，2015，52(5)：247-250.
CHENG Y，HU Q H. Research progress on recycling of spent lead paste[J]. Storage Battery，2015，52(5)：247-250.

[3] TIAN X，WU Y F，QU S，et al. Modeling domestic geographical transfers of toxic substances in WEEE：A case study of spent lead-acid batteries in China[J]. Journal of Cleaner Production，2018，198：1559-1566.

[4] KANG L，YANG J K，LIANG S，et al. An emission-free vacuum chlorinating process for simultaneous sulfur fixation and lead recovery from spent lead-acid batteries[J]. Environmental Science & Technology，2018，52(4)：2235-2241.

[5] SUN Z，CAO H B，ZHANG X，et al. Spent lead-acid battery recycling in China：A review and sustainable analyses on mass flow of lead[J]. Waste Management，2017，64：190-201.

[6] 赵丽娟，谭哲，张晓光，等.废铅膏湿法脱硫工艺和利用技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分)，2022(1)：118-126.
ZHAO L J，TAN Z，ZHANG X G，et al. Research progress of wet desulfurization process and utilization technology of waste lead paste[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2022(1)：118-126.

[7] ANDREW D，RAYCHAUDHURI A，FRIAS C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead[J]. Journal of Power Sources，2000，88(1)：124-129.

[8] 潘军青，王平渊，孙艳芝.一种含含硫酸铅废料脱硫工艺及其脱硫母液的循环方法：CN106916952B[P]. 2019-01-04.
PAN J Q，WANG P Y，SUN Y Z. A process for desulfurization of waste containing lead sulfate and a method for recycling its desulfurization mother liquor：CN106916952B[P]. 2019-01-04.

[9] 陆克源，于红.固相电解处理废铅蓄电池生产实践[J].有色金属(冶炼部分)，1999(5)：1-2.
LU K Y，YU H. Production practice of solid-phase electrolytic treatment of spent lead-acid batteries[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，1999(5)：1-2.

[10] 贺山明，吴鑫，杜鹏，等.铵盐体系废铅膏固相电解还原直接制备金属铅的实验研究[J].蓄电池，2020，57(4)：151-155.
HE S M，WU X，DU P，et al. Experimental study on the direct preparation of metallic lead by solid-phase electrolytic reduction of waste lead paste in ammonium salt system[J]. Storage Battery，2020，57(4)：151-155.

[11] DAI F S，HUANG H，CHEN B M，et al. Recovery of high of high purity lead spent lead paste via direct electrolysis and process evaluation[J]. Separation and Purification Technology，2019，224：237-246.

[12] 胡彪，陈龙，王海北，等.废铅膏直接电解回收金属铅实验[J].环境工程，2019，37(10)：196-200.
HU B，CHEN L，WANG H B，et al. Experiment of direct electrolysis of spent lead paste to recover metallic lead[J]. Environmental Engineering，2019，37(10)：196-200.

[13] 戴富书.固相电解法回收废铅酸电池中的铅膏研究[D].昆明：昆明理工大学，2109.
DAI F S. Recover of lead paste from waste acid lead batteries by solid-phase electrolysis[D]. Kunming：Kunming University of Science and Technology，2019.