doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.017

废铅酸蓄电池铅膏脱硫工艺研究

谢博毅，周三根，张成毅，程骏，徐骠，王瑞祥

（江西理工大学 冶金工程学院，赣州 341000）

摘要：随着废铅酸蓄电池报废量持续增长，废铅膏高效回收与绿色预处理成为再生铅冶金领域的研究热点。传统火法熔炼过程易伴随SO_2逸散并增加能耗，因此，在进入高温环节前对$PbSO_4$进行湿法转化脱硫具有重要意义。本研究以废铅膏为研究对象，分别采用碳酸铵与碳酸氢铵进行湿法脱硫，系统考察脱硫剂过量系数、液固比、反应温度与反应时间对脱硫率的影响，并通过XRD与SEM对脱硫渣进行物相与形貌表征。结果表明：两种脱硫剂均可促进$PbSO_4$向含碳铅相转化，其中碳酸氢铵的脱硫效果更优；以碳酸铵为脱硫剂时，在过量系数2.5、温度70 ℃、反应时间120 min、液固比8 mL/g的条件下，脱硫率达到96.28%；以碳酸氢铵为脱硫剂时，在过量系数3.0、温度70 ℃、反应时间60 min、液固比10 mL/g的条件下，脱硫率可以达到98.80%；脱硫渣主要由$PbCO_3$、PbO与PbO_2构成，表明$PbSO_4$得到有效转化。综合脱硫效率，NH_4HCO_3更适合作为废铅膏后续资源化利用的绿色预处理策略，为降低高温硫负荷与提高再生铅过程的环境友好性提供试验依据。

关键词：废铅酸蓄电池；脱硫；碳酸铵；碳酸氢铵；资源化利用

中图分类号：TF812 **文献标志码：**A **文章编号：**1007-7545(2026)11-2474-09

引用格式：谢博毅，周三根，张成毅，等. 废铅酸蓄电池铅膏脱硫工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2026(11): 2474-2482. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.017.

Xie Boyi, Zhou Sangen, Zhang Chengyi, et al. Research on Desulfurization Technology of Waste Lead-acid Battery Lead Paste[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2474-2482. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.017.

铅广泛应用于铅酸蓄电池、电缆护套、机械制造业、船舶制造、轻工、射线防护等行业[1]，《“十四五”原材料工业发展规划》中已经明确指出，铅是重要的有色金属战略资源[2]。随着我国铅资源的日益枯竭，矿石开采成本越来越高，仅仅依靠对原生铅矿石的开采已经无法满足当今社会经济发展对铅的需求[3]，目前，我国再生铅的比例已接近50%[4]，精铅的生产已经越来越依赖于对再生铅资源的回收和利用[5]。废铅酸蓄电池是重要的再生铅资源，不当处理废铅酸电池会对环境和人类健康带来严重风险[6-7]。因此，在当前双碳目标的时代背景下，开发出一种新的高效、清洁、节能的废铅酸蓄电池回收技术，是解决含铅资源高效综合利用问题的关键所在[8-9]。

废铅酸蓄电池主要由废铅膏、废电解液、板栅和聚合物容器等构成[10]，其中废铅膏为其拆解产物中含量最高、成分最复杂的组分，是废铅酸蓄电池资源化利用的瓶颈[11]。铅膏作为电池极板活性物质的主要组成，通常以$PbSO_4$为主，同时伴随PbO_2、PbO等含铅氧化物相，各自的含量分别为50%~60%、20%~30%、5%~15%[12-13]。废铅膏的处理方法主要分为火法和湿法两大类[14]。湿法工艺是废铅膏通过固相电解或湿法浸出并电积产出阴极铅，主要包括固相电解法、浸出—电积法和转化—浸出—电积法三类[15-16]。固相电解法将废铅膏涂抹于阴极板，以不溶

收稿日期：2026-06-03 **修回日期：**2026-06-17 **录用日期：**2026-06-18

基金项目：国家自然科学基金资助项目(52404361)；江西省自然科学基金资助项目(20232BAB214040)

作者简介：谢博毅(1990—)，男，博士，副教授；**通信作者：**王瑞祥(1974—)，男，博士，教授

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

金属板充当阳极，控温在50~100 ℃，以氢氧化钠溶液为电解液[17]。浸出—电积法先将废铅膏中大部分铅化合物浸出溶入溶液，再经电解沉积生成阴极铅，常见的浸出体系涵盖氯盐体系与碱性体系[18]。转化—浸出—电积法先对铅膏预处理转化，再经浸出与电积工序产出阴极铅。火法工艺是废铅膏经过还原熔炼得到粗铅，然后电解精炼产出阴极铅，通常和铅精矿搭配后熔炼，利用铅精矿的化学反应热，使两者同步熔炼产出粗铅[19]。然而，对含硫体系物料进行高温冶金时，$PbSO_4$易发生分解，并导致硫氧化物生成，从而引发SO_2排放风险，并增加过程能耗[20]。因此，在进入熔炼等高温工序前，对$PbSO_4$进行湿法脱硫转化，降低后续硫负荷，是实现再生铅过程绿色化的关键环节[21]。

目前，湿法脱硫的研究主要集中于探讨不同脱硫试剂的转化能力及其影响因素[22]。国内外主流体系有钠盐体系和铵盐体系，钠盐体系以NaOH和Na_2CO_3为代表[23]，研究表明，NaOH的脱硫效率高于Na_2CO_3[24]。铵盐体系能够为$PbSO_4$的阴离子转化提供含碳阴离子，并在反应过程中形成含碳铅沉淀相，有望提升转化效率并降低硫排放风险[25]。碳酸铵具有稳定的碳酸根供给能力；碳酸氢铵在反应过程中可能更易参与碳酸根/碳酸氢根协同转化，并伴随CO_2与H_2O等组分的生成，从而影响反应动力学与沉淀结构[26]。

基于此，本研究以废铅膏为原料，通过比较碳酸铵与碳酸氢铵的脱硫性能，系统评估脱硫剂过量系数、液固比、反应温度与反应时间对脱硫率的影响，结合XRD与SEM对脱硫渣物相进行表征，研究成果将为废铅膏资源化利用提供新的发展方向。

1　试验原料与方法

1.1　原料

试验用废铅膏为废铅酸蓄电池的拆解产物之一，颜色为红褐色，膏泥状。检测和试验前，先使用蒸馏水洗净铅膏上残余的废酸至洗水pH为5.5，在90 ℃下烘干后，磨细并过200目标准筛。为了明确铅膏中各元素的存在形式，对废铅膏进行了XRD(X射线衍射)检测，结果如图1所示。

由图1可知，铅膏主要物相为$PbSO_4$、PbO_2与PbO。通过化学物相分析进一步明确各铅物相的含量，结果如表1所示，可知$PbSO_4$、PbO_2和PbO占比分别为52.5%、33.2%、13.2%，另含金属铅约1.1%。

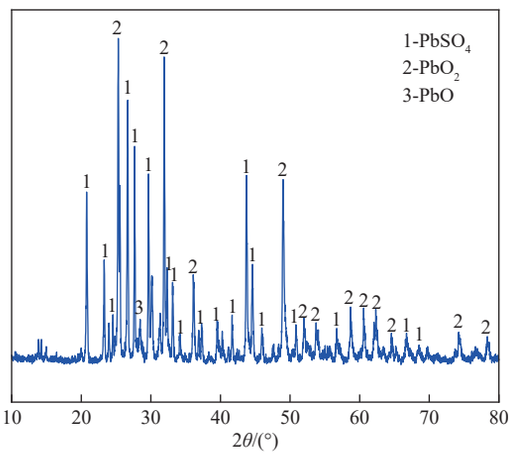


图1　废铅膏的XRD谱

Fig. 1　XRD pattern of waste lead paste

表1　废铅膏中铅的物相组成及含量

Table 1　Phase composition and content of lead in waste lead paste　　**/%**

铅物相	$PbSO_4$	PbO_2	PbO	Pb
含量	52.5	33.2	13.2	1.1

1.2　方法

采用单因素条件试验法。每次称取10 g铅膏于烧杯中，按照设定条件加入不同用量的脱硫剂，在指定温度下加热搅拌反应，搅拌速率为600 r/min；达到设定反应时间后过滤，将滤渣烘干并检测其硫含量，以计算脱硫率。脱硫率计算式为：

$$脱硫率=1-\frac{m\times w}{M\times W}\times 100\% \tag{1}$$

式中，M和m分别为铅膏和脱硫渣的质量(g)；W与w分别为铅膏与脱硫渣中硫的质量分数(%)。

1.3　分析方法

原料和脱硫渣的物相组成采用XRD分析(日本理学，型号SmartLab，测试电压40 kV，测试电流250 mA，扫描条件10°/min)。原料铅物相含量采用化学物相分析滴定。脱硫渣形貌采用SEM-EDS分析(美国FEI，型号MLA650F)。脱硫渣中硫含量采用碳硫仪分析(美国力克，型号CS844)。

2　结果与讨论

2.1　碳酸铵体系的脱硫过程

2.1.1　碳酸铵过量系数的影响

在碳酸铵与废铅膏的脱硫反应中，过量系数是指实际加入的碳酸铵的物质的量与理论上将废铅膏中全部硫酸铅完全转化为碳酸铅所需碳酸铵的物质的量之比。在温度50 ℃、反应时间60 min、液固体积

质量比(简称“液固比”)10 mL/g的条件下，考察碳酸铵过量系数分别为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0时对脱硫率的影响，结果如图2所示。

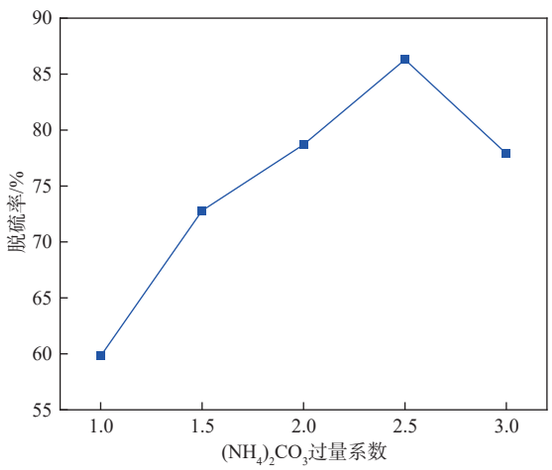


图2 $(NH_4)_2CO_3$过量系数对脱硫率的影响

Fig. 2 Effect of $(NH_4)_2CO_3$ excess coefficient on desulfurization rate

由图2可知，随着$(NH_4)_2CO_3$过量系数的增加，脱硫率先快速增长，当$(NH_4)_2CO_3$由1.0倍增加至2.5倍时，脱硫率从59.80%迅速提高至86.37%，并在2.5倍时达到最高，说明该过程发生了式(2)反应。进一步增加过量系数，脱硫率不再增加，且存在下降趋势。综合试剂利用效率，$(NH_4)_2CO_3$过量系数选取2.5。

$$PbSO_4+(NH_4)_2CO_3\rightarrow PbCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4 \quad (2)$$

2.1.2 反应时间的影响

固定$(NH_4)_2CO_3$过量系数为2.5、温度50 ℃、液固比10 mL/g，研究反应时间分别为10、30、60、90、120 min时对脱硫率的影响，结果如图3所示。由图3可知，随着反应时间的延长，脱硫率逐渐升高，在120 min时达到最高，为87.97%，由此可以推断出最佳反应时间为120 min。说明反应时间越长，反应越完全。

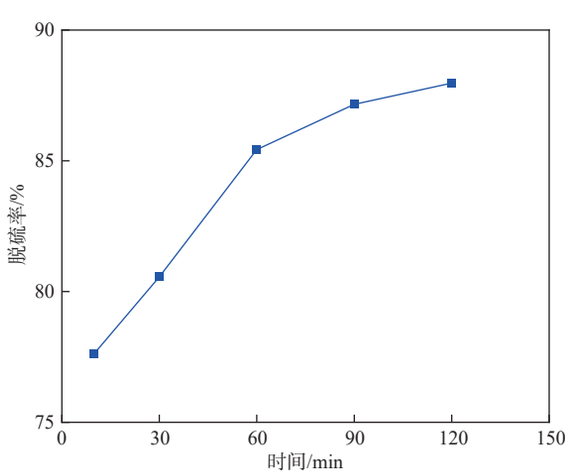


图3 反应时间对脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on desulfurization rate

2.1.3 反应温度的影响

固定$(NH_4)_2CO_3$过量系数为2.5、时间120 min、液固比10 mL/g，考察反应温度分别为25、50、70、90 ℃时对脱硫率的影响，结果如图4所示。

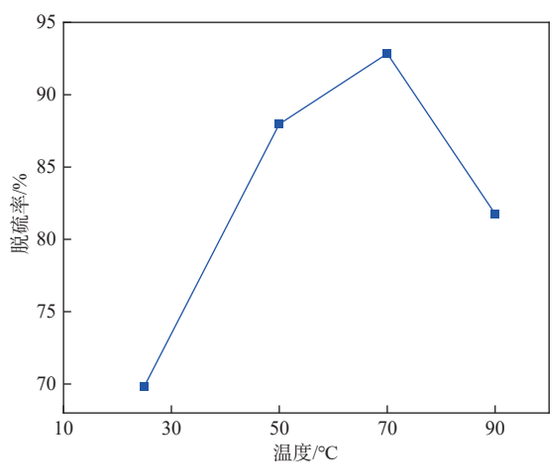


图4 反应温度对脱硫率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on desulfurization rate

由图4可知，随着反应温度的增加，脱硫率逐渐升高，在70 ℃时达到最高，为92.84%，达到了最佳脱硫条件，推测是温度升高反应更加强烈，推动了反应正向进行，由此可以推断出最佳反应温度为70 ℃。当温度进一步增大时，并没有达到更高的脱硫率，推测是部分脱硫剂蒸发，造成损失。因此，为了保证脱硫率和降低成本，将温度设定在70 ℃。

2.1.4 液固比的影响

固定$(NH_4)_2CO_3$过量系数为2.5、温度70 ℃、时间120 min，考察液固比分别为5、8、10、12 mL/g时对脱硫率的影响，结果如图5所示。

由图5可知，随着反应液固比的增加，脱硫率逐渐升高，在8 mL/g时脱硫率最高，达到了96.28%。由此可以推断出最佳液固比为8 mL/g。进一步增加液固比时，脱硫率不再升高，且有降低趋势，这是因为较大的液固比会使脱硫试剂被严重稀释，局部的离子浓度大幅下降，导致界面处的有效碰撞频率降低，反应速率变慢。同时，大液固比下较慢的成核速率容易在铅膏表面形成致密的$PbCO_3$晶体包裹层，阻碍了内部硫酸铅的进一步溶解。因此，最佳液固比为8 mL/g。

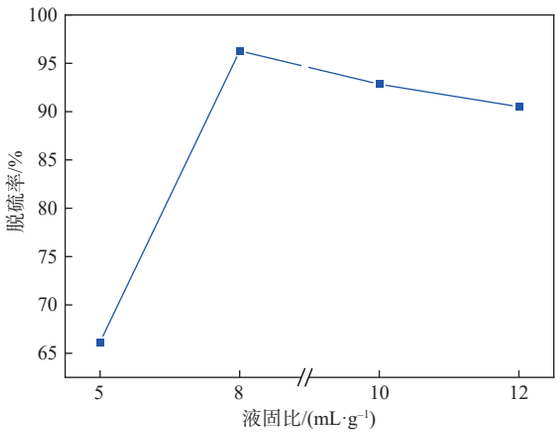


图5　液固比对脱硫率的影响

Fig. 5　Effect of liquid-solid ratios on desulfurization rate

2.1.5　最优条件与表征

选择$(NH_4)_2CO_3$处理铅膏脱硫最优工艺参数为：过量系数2.5、温度70 ℃、反应时间120 min、液固比8 mL/g，在此最佳条件下，脱硫率达到96.28%。图6为最佳脱硫条件下$(NH_4)_2CO_3$处理铅膏得到的脱硫渣的XRD图谱，由图6可知，脱硫渣中的主要物相为$PbCO_3$、PbO_2和PbO，其他元素由于含量较低，没有出现明显的衍射峰。并对最佳脱硫条件下的脱硫渣进行SEM-EDS分析，如图7所示。

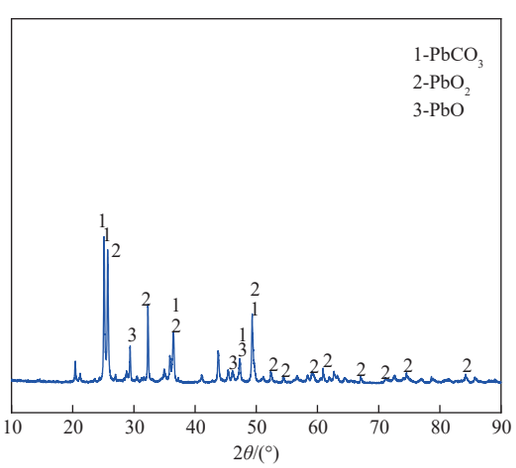


图6　最佳脱硫条件下$(NH_4)_2CO_3$处理铅膏得到的脱硫渣的XRD谱

Fig. 6　XRD pattern of desulfurization residue under optimal desulfurization conditions for lead paste treated with $(NH_4)_2CO_3$

从图7可以看出，颗粒结构较为集中，多数呈块状，且亮度明显，表明成分含量多且集中。脱硫渣面扫描结果表明，脱硫渣中存在着大量C、O，且Pb大量富集在一起。表2为图7(a)中选中颗粒标记点主要元素含量。结合以上分析可知，在最佳条件下，脱硫渣中不含有$PbSO_4$，并得到了主要成分为$PbCO_3$的脱硫渣，说明反应进行得较为彻底。从表2可以看出，点1、点2、点3、点4、点5和点7中均含有碳元素，推测为$PbCO_3$，根据点6含氧量推测其为PbO_2。

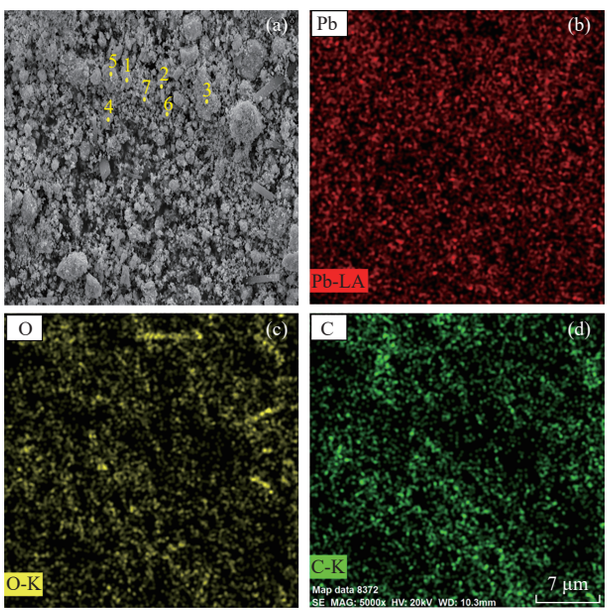


图7　脱硫渣主要元素面扫描图

Fig. 7　Scanning images of main element in desulfurization residue

表2　脱硫渣选中颗粒标记点主要元素含量

Table 2　Main element content of selected particle marking points in desulfurization slag　/%

图7(a)中的标记点	C	O	Pb
1	8.88	15.91	75.20
2	7.26	11.93	80.81
3	7.51	14.22	78.26
4	8.49	14.82	76.69
5	8.12	16.64	75.23
6	0	12.26	87.74
7	8.05	15.93	76.00

2.2　碳酸氢铵体系的脱硫过程

2.2.1　碳酸氢铵过量系数的影响

在碳酸氢铵与废铅膏的脱硫反应中，过量系数是指实际加入的碳酸氢铵的物质的量与理论上将废铅膏中全部硫酸铅完全转化为碳酸铅所需碳酸氢铵的物质的量之比。固定温度50 ℃、反应时间60 min、液固比10 mL/g，考察碳酸氢铵过量系数分别为1.0、2.0、3.0、4.0时对脱硫率的影响，结果如图8所示。

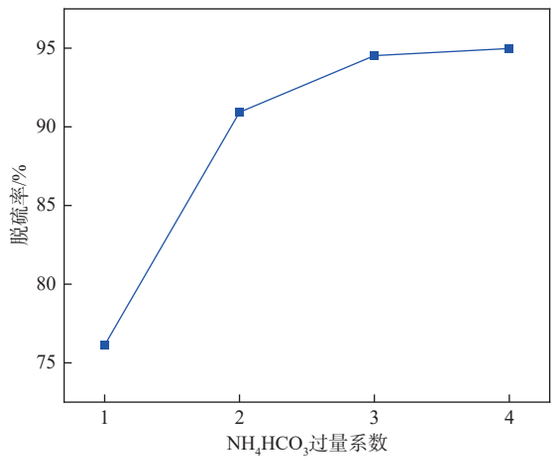


图8 NH_4HCO_3过量系数对脱硫率的影响

Fig. 8 Effect of NH_4HCO_3 excess coefficient on desulfurization rate

由图8可知，随着NH_4HCO_3过量系数的增加，脱硫率先快速增长，当NH_4HCO_3过量系数由1.0增加至3.0时，脱硫率迅速提高至94.53%，然后趋于稳定，这是因为过量系数越大，反应物浓度越大，参与反应的原料更多，所以脱硫率得到提高。此时发生了反应(3)：

$$PbSO_4+2NH_4HCO_3=PbCO_3+(NH_4)_2SO_4+CO_2+H_2O \quad (3)$$

当进一步增加过量系数后，脱硫率不再增加，且保持不变。为了保证较高的脱硫率，减少试剂消耗，将NH_4HCO_3过量系数控制在3.0。

2.2.2 反应时间的影响

固定NH_4HCO_3过量系数3.0、温度50 ℃、液固比10 mL/g，考察反应时间分别为10、30、60、90、120 min时对脱硫率的影响，结果如图9所示。

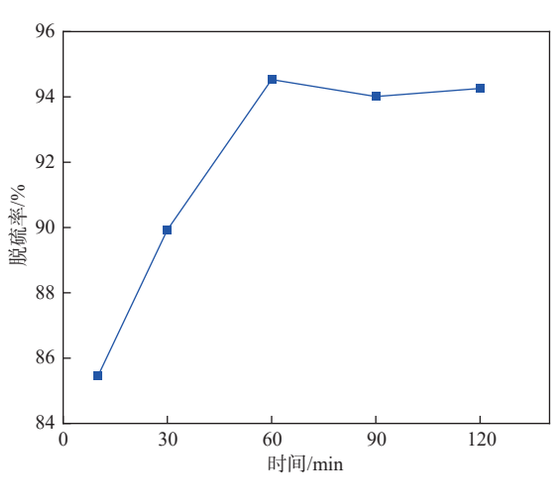


图9 反应时间对脱硫率的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on desulfurization rate

由图9可知，随着反应时间的延长，脱硫率逐渐升高，在60 min时达到最高，为94.53%，说明反应时间越长反应越充分。进一步延长反应时间，脱硫率变化幅度很小。由此，可以推断出最佳反应时间为60 min。

2.2.3 反应温度的影响

固定NH_4HCO_3过量系数3.0、时间60 min、液固比10 mL/g，考察反应温度分别为25、50、70、90 ℃时对脱硫率的影响，结果如图10所示。由图10可知，随着反应温度的增加，脱硫率逐渐升高，在70 ℃时达到最高，脱硫率由25 ℃时的70.70%提高到70 ℃时的98.80%，脱硫效果最佳。推测是反应温度提高后，分子运动更剧烈，反应更完全。由此，选择最佳反应温度为70 ℃。

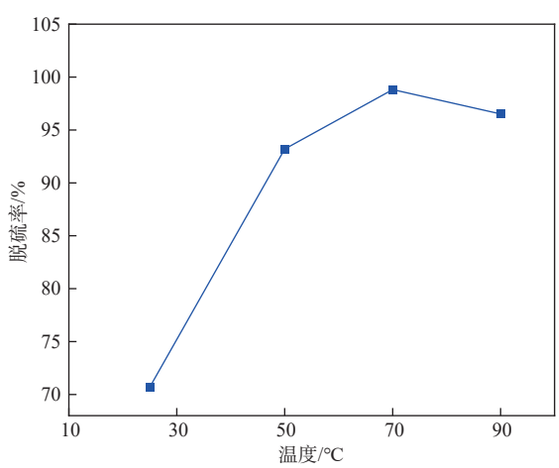


图10 反应温度对脱硫率的影响

Fig. 10 Effect of reaction temperature on desulfurization rate

2.2.4 液固比的影响

固定NH_4HCO_3过量系数3.0、温度70 ℃、反应时间60 min，考察液固比分别为5、8、10、12 mL/g时对脱硫率的影响，结果如图11所示。由图11可知，随着液固比的增加，脱硫率先升高后降低，在液固比为10 mL/g时，脱硫率最高，达到了98.80%。当液固比超过10 mL/g时，离子浓度降低，离子的有效碰撞几率也相应降低，从而导致脱硫率下降。因此，最佳液固比为10 mL/g。

2.2.5 最优条件与表征

选择NH_4HCO_3处理铅膏脱硫的最优条件为：过量系数3.0、温度70 ℃、反应时间60 min、液固比10 mL/g，在此条件下，脱硫率达到98.80%。图12为最佳脱硫条件下NH_4HCO_3处理铅膏得到的脱硫渣

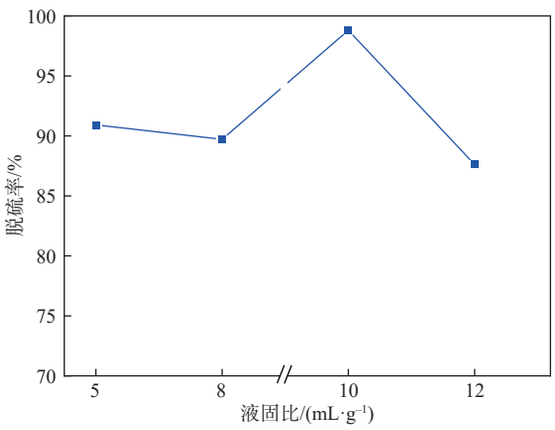


图 11　液固比对脱硫率的影响

Fig. 11　Effect of liquid-solid ratios on desulfurization rate

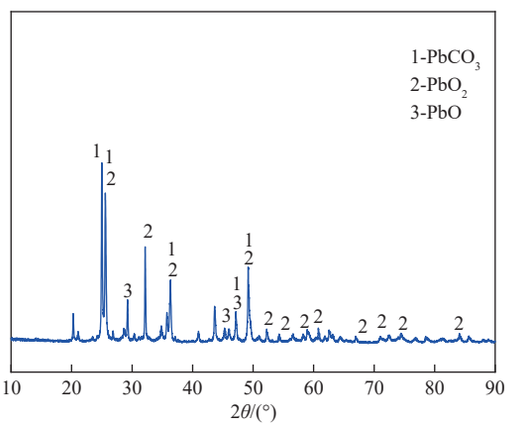


图 12　最佳脱硫条件下 NH_4HCO_3 处理铅膏得到的脱硫渣的 XRD 谱

Fig. 12　XRD pattern of desulfurization residue under optimal desulfurization conditions for lead paste treated with NH_4HCO_3

的 XRD 谱图。由图 12 可知，脱硫渣中的主要物相为 $PbCO_3$、PbO_2 和 PbO，其他元素由于含量较低，没有出现明显的衍射峰。并对最佳脱硫条件下的脱硫渣进行 SEM-EDS 分析，如图 13 所示。

由图 13 可见，脱硫渣颗粒部分呈片状和条状，多数呈小块状，且分布较为分散。脱硫渣面扫描结果表明，脱硫渣中同样大量存在着元素 C、O，且 Pb 大量富集在一起。表 3 为图 13(a) 中选中颗粒标记点主要元素含量。结合以上分析可知，在最佳条件下，反应脱硫渣中不含有 $PbSO_4$，说明反应进行得较为彻底。由表 3 可以看出，点 1、点 2、点 3、点 5、点 6 中含有碳元素，推测为 $PbCO_3$，根据点 4 和点 7 含氧量可以推出点 4 为 PbO_2，点 7 为 PbO。

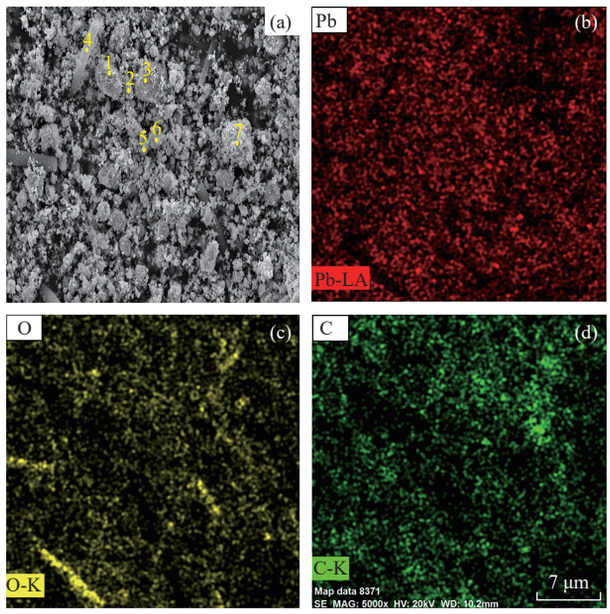


图 13　脱硫渣主要元素面扫描图

Fig. 13　Scanning images of main element in desulfurization residue

表 3　脱硫渣选中颗粒标记点主要元素含量　/%

Table 3　Main element content of selected particle marking points in desulfurization slag

图 13(a) 中的标记点	C	O	Pb
1	4.31	9.05	86.65
2	4.22	9.92	85.86
3	5.75	10.28	83.97
4	0	56.46	43.54
5	5.13	7.82	87.05
6	5.81	9.08	85.11
7	0	20.01	79.99

2.3　不同脱硫剂脱硫工艺对比

最佳脱硫条件下两种脱硫剂的脱硫率列于表 4。由表 4 可知，为达到最优脱硫效果，NH_4HCO_3 的用量要大于 $(NH_4)_2CO_3$，但 NH_4HCO_3 在更短的时间内能实现更高的脱硫率，其脱硫率可达 98.80%，而 $(NH_4)_2CO_3$ 的脱硫率仅为 96.28%。

表 4　最佳脱硫条件下两种脱硫剂的脱硫率

Table 4　The desulfurization rates of two desulfurizers under optimal desulfurization conditions

脱硫剂	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4HCO_3
过量系数	2.5	3.0
反应时间 /min	120	60
反应温度 /℃	70	70
液固比 /(mL·g⁻¹)	8	10
脱硫率 /%	96.28	98.80

从表4对比结果可以看出，NH_4HCO_3体系可能通过更有利的碳源供给与体系反应过程中的分解/转化行为，提高$PbSO_4$的离子交换与沉淀成核速率，从而实现更高脱硫率并缩短工艺时间。与此同时，两体系均在70 ℃附近表现出最佳转化效率，说明温度对反应活化与传质过程具有共同的主导作用。液固比差异表明有效浓度与沉淀形成过程对脱硫最终结果存在直接影响。

3 结论

1）采用$(NH_4)_2CO_3$作为脱硫剂，在$(NH_4)_2CO_3$过量系数2.5、反应时间120 min、反应温度70 ℃和液固比8 mL/g的条件下，脱硫率达到96.28%。

2）采用NH_4HCO_3作为脱硫剂，在NH_4HCO_3过量系数3.0、反应时间60 min、反应温度70 ℃和液固比10 mL/g的条件下，脱硫率可以达到98.80%。

3）NH_4HCO_3的脱硫率高于$(NH_4)_2CO_3$，且脱硫渣中的主要物相均为$PbCO_3$、PbO、PbO_2。以$(NH_4)_2CO_3$作为脱硫剂的脱硫渣颗粒结构较为集中，多数呈块状；以NH_4HCO_3作为脱硫剂的脱硫渣颗粒部分呈片状和条状，多数呈小块状，且分布较为分散。

4）废铅膏经湿法脱硫后，$PbSO_4$转化为$PbCO_3$，将脱硫铅膏进行熔炼可显著降低高温硫负荷，提高铅的回收率和资源利用效率，是一种较为环保和高效的废铅酸蓄电池回收工艺。

参考文献

[1] Chen Zhangqing, Huang Kui, Huang Guoliang, et al. A clean process for liquid-phase synthesis of α-PbO based on the selective leaching of lead sulfate from spent lead paste[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1): 111826. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111826.

[2] Sun Jinghui, Li Weijun, Yi Jiafei, et al. A novel method for extracting crude Pb from lead-acid battery grid alloy by vacuum distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126559. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126559.

[3] Ye Longgang, Duan Lianghong, Liu Wei, et al. Facile method for preparing a nano lead powder by vacuum decomposition from spent lead-acid battery paste: leaching and desulfuration in tartaric acid and sodium tartrate mixed lixivium[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197: 105450. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105450.

[4] He Puqiang, Ouyang Lunao, Yang Yi, et al. Energy-saving recovery of lead from waste lead paste via in-situ hydrometallurgical reduction and electrochemical mechanism[J]. Electrochimica Acta, 2023, 465: 143021. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143021.

[5] Wang Lei, Xie Feng, Wang Wei, et al. Eco-friendly and efficient strategy for lead recovery from spent lead paste by bagged cathode solid-phase electroreduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145208. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145208.

[6] Tan S Y, Payne D J, Hallett J P, et al. Developments in electrochemical processes for recycling lead-acid batteries[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2019, 16: 83-89.

[7] Huang Kui, Liu Hengyi, Dong Haili, et al. A novel approach to recover lead oxide from spent lead acid batteries by desulfurization and crystallization in sodium hydroxide solution after sulfation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 167: 105385. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105385.

[8] Zhang Wei, Yang Jiakuan, Wu Xu, et al. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 108-122.

[9] Jin Wei, Ren Hui, Zuo Yongwei, et al. Green and efficient disposal technology and industrial application of waste lead-acid batteries[J]. JOM, 2026, 78(5): 4415-4423.

[10] Li Jiangmin, Chen Zhengyang, Yu Jiajia, et al. Preparation of lead sulfide-lead carbon black composites by microwave method to improve the electrical properties from recycled lead powder[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52: 104962. DOI: 10.1016/j.est.2022.104962.

[11] Chen Biao, Cao Jing, Ge Fei, 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(5): 108454. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108454.

[12] Chen Zhangqing, Huang Kui, Huang Guoliang, et al. A clean process for liquid-phase synthesis of α-PbO based on the selective leaching of lead sulfate from spent lead paste[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1): 111826. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111826.

[13] Hua Chunyu, Pan Junqing, Li Zhiyu, et al. A new desulfation process of spent lead paste via cyclic utilization of CO_2-$NH_3\cdot H_2O$[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 349: 131307. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131307.

[14] Yu Wenhao, Ouyang Congrui, Wang Jin, et al. Recovery of high-purity lead sulfate from spent lead paste via a cyclic organic acid utilization process[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 382: 135874. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.135874.

[15] Chang Cong, Yang Shenghai, Li Yougang, et al. Green hydrometallurgical extraction of metallic lead from spent lead

paste in the methanesulfonic acid system[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 4415-4423.

[16] Huang Yao, Dong Qingyuan, Yu Xi, et al. Recovering metallic lead from spent lead paste by slurry electrolysis[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128789. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128789.

[17] Wang Hongya, Chen Xiang, Cai Muya, et al. Recycling of lead-acid batteries: a review[J]. Energy Storage Materials, 2026, 85: 104895. DOI: 10.1016/j.ensm.2026.104895.

[18] 李名扬, 梁江北, 梁莎, 等. 废铅膏电沉积回收铅技术研究进展与展望[J]. 化工进展, 2025, 44(2): 1042-1052.
Li Mingyang, Liang Jiangbei, Liang Sha, et al. Research progress and prospect on electrowinning recovery of lead from spent lead paste[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(2): 1042-1052.

[19] 刘伟锋, 张坤坤, 邓循博, 等. 类铝冶金的废铅膏低温还原清洁炼铅的技术思路[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4): 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(4): 810-820.

[20] Pan Hengyu, Geng Yong, Dong Huijuan, et al. Sustainability evaluation of secondary lead production from spent lead acid batteries recycling[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 140: 13-22.

[21] Ma Yang, Huang Peizhen, Cao Jing, et al. Analysis of a more sustainable method for recycling waste lead batteries: surface renewal promotes desulfurization agent regeneration[J]. Waste Management, 2022, 137: 319-328.

[22] Liu Wenke, Qin Qingwei, Li Dengqi, et al. Lead recovery from spent lead acid battery paste by hydrometallurgical conversion and thermal degradation[J]. Waste Management & Research, 2020, 38(3): 263-270.

[23] Zhang Junfeng, Yi Liang, Yang Liuchun, et al. A new pre-desulphurization process of damped lead battery paste with sodium carbonate based on a "surface update" concept[J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 123-128.

[24] Yu Wenhao, Zhang Peiyuan, Yang Jiakuan, 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, 2019, 210: 1534-1544.

[25] Ma Bo, Yao Jun, Šolević Knudsen T, et al. Visible light-driven molecular oxygen activation by lead-zinc smelting slag and tartaric acid for efficient organic pollutant degradation and Cr(Ⅵ) reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 152604. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152604.

[26] Pan Zihe, Chen Lin, Cao Chunxia, et al. Optimizing carbonation reaction parameters of calcium carbide slag in acidic/alkaline environment enhancing CO_2 mineralization efficiency[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155587. DOI: 10.1016/j.cej.2024.155587.

Research on Desulfurization Technology of Waste Lead-acid Battery Lead Paste

Xie Boyi, Zhou Sangen, Zhang Chengyi, Cheng Jun, Xu Piao, Wang Ruixiang

(School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Lead plays an irreplaceable role in many key industrial fields such as electronics, energy and transportation, and serves as an important strategic nonferrous metal resource. With the depletion of primary lead resources in China, the recycling of secondary lead resources has become the core support for ensuring the sustainable development of the lead industry. Waste lead-acid batteries are important sources of secondary lead. With the continuous increase in the volume of waste lead-acid batteries, the efficient recycling and green pretreatment of waste lead paste have become a key research focus in the field of secondary lead metallurgy. The traditional pyrometallurgical process is prone to the emission of SO_2 and increased energy consumption. Therefore, it is of great significance to conduct hydrometallurgical conversion and desulfurization of $PbSO_4$ before the high-temperature treatment stage. In this study, waste lead paste was used as the research object, and ammonium carbonate and ammonium bicarbonate were adopted as desulfurization reagents in the desulfurization process. The effects of desulfurizer excess coefficient, liquid-solid ratio, reaction temperature and reaction time on the desulfurization rate were systematically investigated, and the phase composition and morphology of desulfurization residues were characterized by XRD and SEM. The results show that both desulfurizers can promote the conversion of $PbSO_4$

into carbon-containing lead phases. When ammonium carbonate is used as the desulfurizer, the desulfurization rate reaches 96.28% under the conditions of an excess coefficient of 2.5, a reaction temperature of 70 ℃, a reaction time of 120 min, and a liquid-solid ratio of 8 mL/g. When ammonium bicarbonate is used as the desulfurizer, the desulfurization rate reaches 98.80% under the conditions of an excess coefficient of 3.0, a reaction temperature of 70 ℃, a reaction time of 60 min, and a liquid-solid ratio of 10 mL/g. XRD and SEM-EDS analyses indicate that the two types of desulfurization residues are mainly composed of $PbCO_3$, PbO and PbO_2, proving that $PbSO_4$ has been effectively converted. The desulfurization residue prepared with ammonium carbonate as the desulfurizer has a concentrated particle structure, mostly in blocky form with obvious brightness. The desulfurization residue obtained with ammonium bicarbonate as the desulfurizer contains partial flaky and strip-like particles, most of which are small and scattered. Considering the overall desulfurization efficiency, ammonium bicarbonate is more suitable as a green pretreatment strategy for the subsequent resource utilization of waste lead paste. This study provides an experimental basis for reducing the high-temperature sulfur load and improving the environmental friendliness of the secondary lead production process, and also offers a new direction for the subsequent recycling of waste lead paste.

Key words: waste lead-acid batteries; desulfurization; ammonium carbonate; ammonium bicarbonate; resource utilization

Received date: 2026-06-03 **Revised date:** 2026-06-17 **Accepted date:** 2026-06-18

Foundation item: Project(52404361) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(20232BAB214040) supported by the Jiangxi Provincial Natural Science Foundation

First author: Xie Boyi; Tel: +86-15297899357; E-mail: xieboyi90@163.com

Corresponding author: Wang Ruixiang; Tel: +86-13607974010; E-mail: wrx9022@163.com