葡萄糖-硫酸体系对废铅膏的还原硫酸化研究

潘媚媚[1]，黄　魁[1,2]，董海丽[1,2]，陈章庆[1]，毛珊瑾[1]

（1.广西大学 资源环境与材料学院，广西 南宁　530004；
2.广西壮族自治区教育厅 环境保护重点实验室，广西 南宁　530004）

摘要：废铅膏的成分和理化性质复杂，回收利用困难，其中高价态 PbO_2 的还原更是废铅膏回收处理过程的关键难题。研究了在常温下，用葡萄糖-硫酸体系使废铅膏中的 PbO_2 转化为 $PbSO_4$ 的还原硫酸化反应，考察了硫酸浓度、葡萄糖过量系数、液固体积质量比和反应时间对废铅膏还原硫酸化过程的影响。结果表明：取废铅膏 5 g，在硫酸浓度 85%、葡萄糖过量系数为 3、液固体积质量比 3/1、反应时间 3 h 的最佳反应条件下，PbO_2 还原率为 91.88%，$PbSO_4$ 质量分数为 92.52%。该体系可将废铅膏中多种复杂成分还原硫酸化得到较高纯度的 $PbSO_4$ 产物，绿色高效，方便废铅膏的后续回收处理。

关键词：废铅膏；葡萄糖；还原；硫酸化；铅

中图分类号：TF803.2；X705　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2025)05-0666-06

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.012

铅酸蓄电池具有技术成熟、价格低廉、安全性能好等优势，广泛应用于汽车、通信、储能等领域[1]。目前，铅酸蓄电池生产所消耗的铅占世界铅总消费量的 80%以上[2]。由于铅酸蓄电池使用寿命较短，导致其报废量逐年递增。而废铅酸蓄电池作为二次铅回收的主要原料，从中回收的再生铅量占铅行业的 60%以上，是重要的可再生铅资源[3]。但废铅酸蓄电池中含有大量的铅和硫酸等有害物质，处理不当会对环境和人体健康造成严重影响[4]。因此，实现废铅酸蓄电池的绿色回收利用具有重要意义。

废旧铅酸蓄电池主要由塑料外壳、铅合金栅格、废铅膏和废酸电解液 4 种成分组成[5]。其中，废铅膏是废铅酸蓄电池回收过程中最复杂且最具回收价值的部分，主要组成为 $PbSO_4$（40%～60%）、PbO_2（25%～35%）、PbO（5%～15%）和 Pb（1%～5%）[6]，回收方法主要分为火法、湿法和湿-火联用法 3 种。在湿法回收中，PbO 易溶于硫酸生成 $PbSO_4$，而 PbO_2 经还原转化为 PbO 后，也能通过硫酸化反应转变为 $PbSO_4$。废铅膏中 PbO_2 含量仅次于 $PbSO_4$，是一种高价态氧化物，化学性质稳定，难以与强酸、强碱发生化学反应[7]，因此，PbO_2 还原是废铅膏回收利用的关键环节和难点，若能将 PbO_2 还原为易回收处理的低价态 PbO，将有助于提高铅回收率。

还原废铅膏中 PbO_2 常用的还原剂有 H_2O_2、Na_2SO_3、$FeSO_4$ 和 $H_2C_2O_4$[8]。H_2O_2 化学性质不稳定，常温下易分解，且对 PbO_2 的还原率仅为 50%左右，还原效果较差；虽有研究[9]采用 H_2O_2 和硫酸在恒温水浴条件下将废铅膏还原转化为硫酸铅，但废铅膏转化率较低，需加入 NaCl 催化剂才能进一步提高 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 转化率，且反应条件复杂，还原剂消耗量较大，成本较高。Na_2SO_3 化学性质也不稳定，易发生歧化反应，与铅膏中的 $PbSO_4$ 反应生成难以进行分离的 PbS；同时，SO_3^{2-} 歧化后还原性降低，导致 PbO_2 还原率仅约为 62%，不仅降低了铅回收率，还增加了还原剂的消耗。$FeSO_4$ 还原 PbO_2 需在硫酸体系下进行，PbO_2 基本能被彻底还原，反应生成硫酸铅固体和硫酸铁溶液，硫酸铅过滤洗涤后进行脱硫

收稿日期：2024-11-08

基金项目：国家自然科学基金资助项目（21767003）。

第一作者简介：潘媚媚（1999—），女，硕士研究生，主要研究方向为铅酸蓄电池的资源化回收利用。

通信作者简介：黄魁（1981—），男，博士，副教授，主要研究方向固体废物无害化处理与资源化。E-mail：khuang@gxu.edu.cn。

处理，同时需对滤液进一步分离回收，过程复杂，回收流程较长。$H_2C_2O_4$和葡萄糖均为绿色高效还原剂，且还原后不产生副产物，葡萄糖作为天然的绿色还原剂，具有来源广泛、价格低廉、化学性质稳定、还原效率高等优势，与草酸相比成本更低；虽已有研究人员先用硫酸对废铅膏进行除杂处理，再以葡萄糖作为还原剂，在水热条件下将PbO_2还原为 PbO[10]，该过程中还原产物无污染，还原率也较高，但该法存在反应条件复杂、反应流程较长等缺点。

为缩短工艺流程、简化反应条件、降低回收处理成本，试验研究了在常温下采用葡萄糖-硫酸体系同步浸出废铅膏，考察了硫酸浓度、葡萄糖过量系数、液固体积质量比和反应时间对废铅膏还原硫酸化过程的影响，以期得到较高纯度的$PbSO_4$产物，使后续处理更加简单高效，为废铅膏的回收利用提供一种绿色高效的新途径。

1　试验部分

1.1　试验材料

将 6-DZM-22 型(12 V，24 A)电动车用废旧铅酸蓄电池进行手工拆解，剥离正负极板栅上的膏体，用去离子水清洗混合膏体，经干燥、研磨、过筛得到废铅膏，XRD 分析结果如图 1 所示，主要物相组成为$PbSO_4$、PbO_2、PbO 和金属 Pb。用化学滴定法测定废铅膏的成分含量[11]，结果见表 1，$PbSO_4$、PbO_2、PbO 和金属 Pb 质量分数分别为 46.16%，32.28%，16.17%和 3.09%。

表 1　废铅膏的主要化学成分

Table 1　Main chemical contents of waste lead paste %

$PbSO_4$	PbO_2	PbO	Pb
46.16	32.28	16.17	3.09

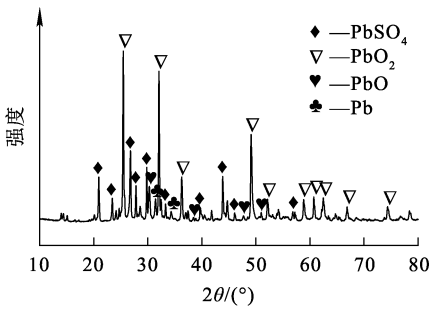


图 1　废铅膏的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of waste lead paste

1.2　试验试剂与仪器

试验试剂：硫酸、硝酸、高锰酸钾、乙二胺四乙酸二钠，均为分析纯，购自成都市科隆化学品公司；葡萄糖，分析纯，购自成都科龙化工试剂厂；草酸钠，分析纯，购自广东光华化学厂有限公司。

试验仪器：上海仪电科学仪器股份公司 DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱，巩义市予华仪器公司 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器，德国蔡司公司 Sigma 300 型原位 SEM 纳米力学性能测试系统，日本理学公司 Rigaku D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪，美国 PERKINELMER 公司 Optima 800DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

1.3　试验原理

常温下，在葡萄糖-硫酸体系中同步还原硫酸化废铅膏，葡萄糖可将PbO_2还原为 PbO，PbO 和 Pb 溶于硫酸会反应生成$PbSO_4$；同时，硫酸还能浸出废铅膏中的 Fe、Al、Mg 等金属杂质。涉及的主要化学反应如下：

$$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O + 12PbO_2 = 12PbO + 6CO_2\uparrow + 7H_2O; \quad (1)$$

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O; \quad (2)$$

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2\uparrow; \quad (3)$$

$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2\uparrow; \quad (4)$$

$$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow; \quad (5)$$

$$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2\uparrow。 \quad (6)$$

1.4　试验方法

在常温下，向 5 g 废铅膏中同时加入葡萄糖和硫酸，葡萄糖作还原剂，硫酸作浸出转化剂；搅拌反应一段时间，使废铅膏中多种含铅化合物还原转化为$PbSO_4$。采用控制变量法分别探究硫酸浓度、葡萄糖过量系数、液固体积质量比、反应时间对葡萄糖-硫酸体系还原硫酸化过程的影响。其中，葡萄糖过量系数为葡萄糖实际添加量与 5 g 废铅膏中PbO_2完全还原所需葡萄糖质量比。测定反应后废铅膏中$PbSO_4$和PbO_2含量，计算PbO_2还原率，确定最佳反应条件。PbO_2还原率 r 计算公式见式(7)。

$$r = \frac{m_1w_1 - m_2w_2}{m_1w_1} \times 100\%。 \quad (7)$$

式中：r—PbO_2还原率，%；m_1—废铅膏质量，g；w_1—废铅膏中PbO_2质量分数，%；m_2—还原硫酸化后废铅膏质量，g；w_2—还原硫酸化后废铅膏中PbO_2质量分数，%。

2 试验结果与讨论

2.1 还原剂的选择

还原废铅膏中 PbO_2 常用的还原剂有 H_2O_2、Na_2SO_3、$FeSO_4$、$H_2C_2O_4$ 和 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$。为验证添加还原剂对于增大还原硫酸化铅膏中 $PbSO_4$ 含量的重要性，设置 6 组对照试验，空白试验组只加硫酸，不加还原剂，另外 5 组试验同时加入硫酸和过量系数均为 1 的 H_2O_2、Na_2SO_3、$FeSO_4$、$H_2C_2O_4$ 和 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$。通过对比几种还原剂对 PbO_2 的还原效果，确定最佳还原剂。

取 5 g 废铅膏，在液固体积质量比为 5/1（mL/g，下同）、反应时间 24 h、搅拌速度 100 r/min条件下，探究不同硫酸浓度下加入不同还原剂对铅膏中 $PbSO_4$ 质量分数的影响，试验结果如图 2 所示。

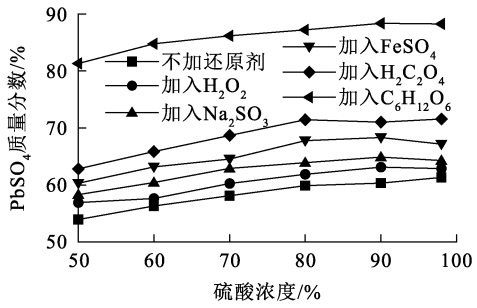


图 2 不同硫酸浓度下加入不同还原剂对铅膏中 $PbSO_4$ 质量分数的影响

Fig. 2 Effect of adding different reducing agents at different sulfuric acid concentrations on mass fraction of $PbSO_4$ in lead paste

从图 2 看出：在相同硫酸浓度条件下，与不加入还原剂相比，加入 5 种不同还原剂后废铅膏中 $PbSO_4$ 质量分数均有不同程度增大，这是由于未加入还原剂时，铅膏中仅有部分 PbO 缓慢溶于硫酸并生成 $PbSO_4$，而含量较大的 PbO_2 未被还原而留在铅膏中，导致铅膏中 $PbSO_4$ 含量没有明显增大；而加入还原剂后，废铅膏中 PbO_2 开始被还原成 PbO，并在硫酸作用下转化为 $PbSO_4$，$PbSO_4$ 质量分数均比不加入还原剂时有所增加，证明还原剂的存在有助于提高废铅膏中 $PbSO_4$ 含量，且还原 PbO_2 是提高铅回收率的关键；在相同硫酸浓度条件下，不同还原剂对 PbO_2 的还原效果存在差异，当硫酸浓度为 90% 时，H_2O_2、Na_2SO_3、$FeSO_4$、$H_2C_2O_4$ 和 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 对废铅膏还原硫酸化后铅膏中 $PbSO_4$ 质量分数分别为 63.13%、64.89%、68.33%、71.03% 和 88.36%，可见葡萄糖还原效果明显优于其他 4 种还原剂。考虑到葡萄糖是一种绿色、高效、无污染的还原剂，因此选择葡萄糖作为还原剂。

2.2 硫酸浓度对还原硫酸化的影响

在葡萄糖过量系数为 3、液固体积质量比为 5/1、反应时间 24 h、搅拌速度 100 r/min 条件下，探究硫酸浓度对还原硫酸化铅膏中 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响，试验结果如图 3 所示。

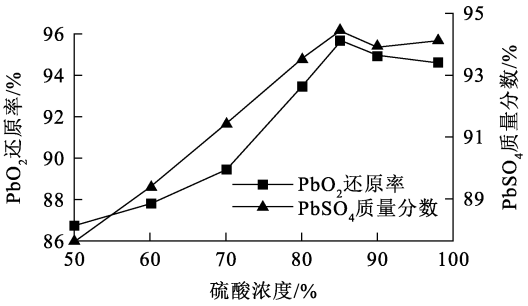


图 3 硫酸浓度对 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响

Fig. 3 Sulfuric acid concentration on reduction rate of PbO_2 and mass fraction of $PbSO_4$

从图 3 看出，硫酸浓度对 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数均有明显影响：硫酸浓度从 50% 增至 85% 时，PbO_2 还原率从 86.71% 升至 95.63%，$PbSO_4$ 质量分数从 87.63% 增至 94.41%。这是因为，葡萄糖先将 PbO_2 还原为 PbO，而生成的 PbO 和铅膏中原有的 PbO 一同被硫酸转化为 $PbSO_4$，葡萄糖还原 PbO_2 和硫酸酸浸转化 PbO 协同进行、相互影响；且硫酸浓度增大会使溶液中活化 H^+ 浓度增加，导致单位体积 H^+ 和 PbO 有效碰撞次数增多，直接加快硫酸浸出转化 PbO 的速率，而 PbO 的不断消耗会促进葡萄糖还原 PbO_2 反应向正方向移动，间接影响 PbO_2 还原率。硫酸浓度大于 85%时，PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数均略有下降，这是由于硫酸浓度过大易导致溶液反应体系黏度变大，使流动性变差，反应物碰撞频率降低，从而导致 PbO_2 还原和 $PbSO_4$ 转化速率降低。为确保得到较好的还原硫酸化效果、降低试剂成本，确定最佳硫酸浓度为 85%。

2.3 葡萄糖过量系数对还原硫酸化的影响

在硫酸浓度 85%、液固体积质量比为 5/1、

反应时间 24 h、搅拌速度 100 r/min 条件下，探究葡萄糖过量系数对还原硫酸化铅膏中 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响，试验结果如图 4 所示。

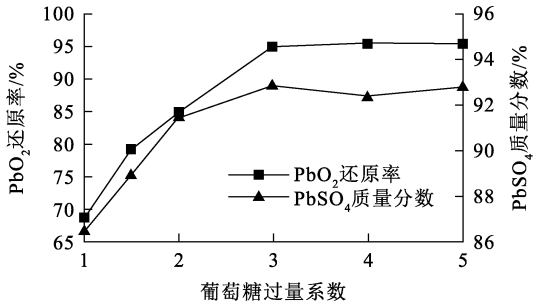


图 4　葡萄糖过量系数对 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响

Fig. 4　Effect of glucose surplus coefficient on reduction rate of PbO_2 and mass fraction of $PbSO_4$

从图 4 看出，葡萄糖过量系数对 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数均有明显影响：葡萄糖过量系数从 1.0 增至 3.0 时，PbO_2 还原率从 68.80% 升至 95.06%，$PbSO_4$ 质量分数从 86.53% 增至 93.59%，这是因为随葡萄糖过量系数增大，溶液中游离醛基数量增加，促使游离醛基和 PbO_2 接触概率增大，游离醛基会将 PbO_2 还原为 PbO，从而提高 PbO_2 还原率，并增大铅膏中 PbO 含量，加速硫酸浸出转化 PbO 反应向正向进行，进而使 $PbSO_4$ 质量分数不断增加；葡萄糖过量系数大于 3.0 时，PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数趋于稳定，铅膏中 PbO_2 基本被还原，但过量的葡萄糖和 85% 的硫酸在常温下易缓慢脱水碳化生成炭黑杂质，造成产物杂质含量增加。为确保得到较好的 PbO_2 还原效果和较大的 $PbSO_4$ 质量分数、节约试剂成本、降低杂质含量，确定最佳葡萄糖过量系数为 3.0。

2.4　液固体积质量比对还原硫酸化的影响

在硫酸浓度 85%、葡萄糖过量系数为 3、反应时间 2 h、搅拌速度 100 r/min 条件下，探究液固体积质量比对还原硫酸化铅膏中 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响，试验结果如图 5 所示。可以看出：液固体积质量比从 1/1 增至3/1时，PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数缓慢升高，这是因为废铅膏是多种含铅化合物相互掺杂、镶嵌的复杂结构体，葡萄糖-硫酸体系和废铅膏的还原硫酸化固液反应符合收缩未反应核模型[12]，还原硫酸化生成的硫酸铅产物会覆盖在未反应铅膏表面，阻碍葡萄糖分子和 H^+ 与未反应铅膏核的接触；当液固体积质量比增大时，会降低反应体系黏度，提高溶液流动性，使反应颗粒物之间的碰撞概率增大，加速废铅膏未反应内核表面生成的硫酸铅产物层的剥落，增大葡萄糖、硫酸与未反应铅膏的接触面积，加快还原硫酸化反应速率，使 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数升高；液固体积质量比大于 3/1 时，PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数急剧下降，这是由于液固体积质量比过大会导致葡萄糖分子和 H^+ 扩散范围增大，从而降低单位体积反应物之间的接触概率和生成固体颗粒物之间的碰撞效率，减缓反应的发生和进行。为实现最大化的还原硫酸化效果、节约试剂成本，确定最佳液固体积质量比为 3/1。

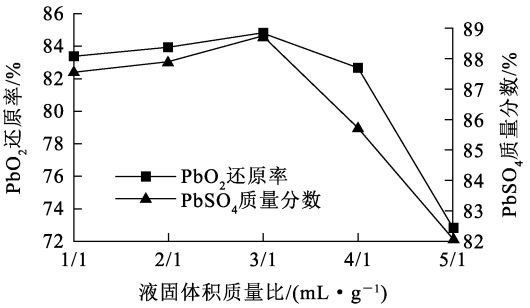


图 5　液固体积质量比对 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响

Fig. 5　Effect of liquid volume to solid mass ratio on reduction rate of PbO_2 and mass fraction of $PbSO_4$

2.5　反应时间对还原硫酸化的影响

在硫酸浓度 85%、葡萄糖过量系数为 3、液固体积质量比为 3/1、搅拌速度 100 r/min 条件下，探究反应时间对还原硫酸化铅膏中 PbO_2 还原率和 $PbSO_4$ 质量分数的影响，试验结果如图 6 所示。可以看出：反应时间从 0.5 h 延长至 3.0 h，PbO_2 还原率从 41.15% 升至 91.85%，$PbSO_4$ 质量分数从 72.04% 增至 92.38%，这是因为葡萄糖-硫酸和废铅膏的液固反应体系受内扩散控制[13]，葡萄糖分子和 H^+ 在废铅膏表面发生还原硫酸化反应形成硫酸铅边界层，造成未反应铅膏被包裹，阻碍葡萄糖、硫酸与废铅膏的进一步接触和反应，使反应速率降低，而随反应时间延长，葡萄糖分子和

H^+穿过硫酸铅边界层向内扩散与未反应铅膏接触并发生反应，PbO_2逐渐被还原，PbO 被硫酸转化为 $PbSO_4$，从而使 PbO_2还原率和 $PbSO_4$质量分数随反应时间延长而逐渐增加，同时未反应铅膏内核逐渐缩小，直至反应完全；反应时间大于 3.0 h 时，PbO_2还原率和 $PbSO_4$质量分数基本保持不变，这是由于未反应铅膏内核与葡萄糖分子和 H^+已基本反应完全。为确保得到较好的还原硫酸化效果、节约时间、降低处理成本，确定最佳反应时间为 3.0 h。

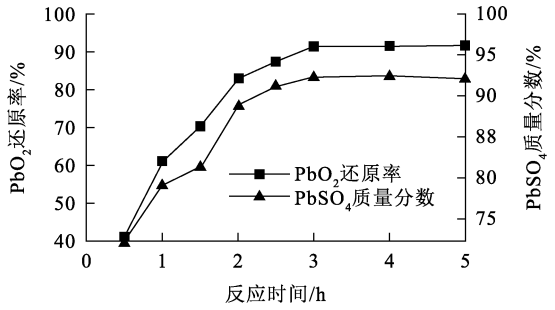


图 6 反应时间对 PbO_2还原率和 $PbSO_4$质量分数的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on reduction rate of PbO_2 and mass fraction of $PbSO_4$

2.6 验证试验

为验证葡萄糖-硫酸体系对废铅膏还原硫酸化试验的稳定性，在最佳还原硫酸化（硫酸浓度 85%、葡萄糖过量系数为 3、液固体积质量比为 3/1、反应时间 3.0 h）条件下进行 3 组验证试验，结果见表 2。可以看出，在最佳条件下，3 组验证试验结果相近，PbO_2平均还原率为 91.88%，$PbSO_4$平均质量分数为 92.52%，说明还原硫酸化效果较稳定。

表 2 验证试验结果

Table 2 Validation test results

试验序号	PbO_2还原率/%	$PbSO_4$质量分数/%
1	91.84	92.72
2	91.91	92.39
3	91.89	92.45
平均	91.88	92.52

2.7 还原硫酸化铅膏的表征分析

最佳还原硫酸化条件下得到的还原硫酸化铅膏的 XRD 图谱如图 7 所示，主要成分见表 3，SEM 分析结果如图 8 所示。

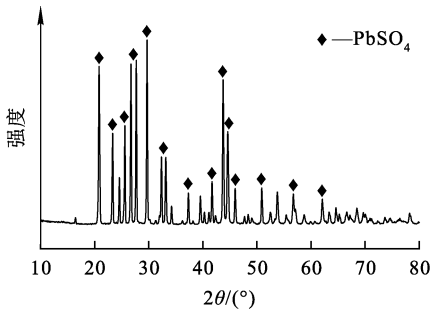


图 7 还原硫酸化铅膏的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of lead paste after reduction and sulfation

表 3 还原硫酸化铅膏的主要化学成分

Table 3 Main chemical components of lead paste after reduction and sulfation %

$PbSO_4$	PbO_2	PbO	Pb
92.52	3.09	1.65	0.95

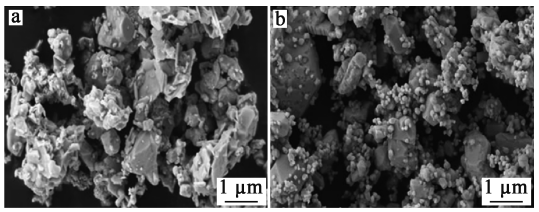


图 8 原铅膏(a)和还原硫酸化铅膏(b)的 SEM 分析结果

Fig. 8 SEM analysis results of lead paste before (a) and after (b) reduction and sulfation

从图 7 看出，还原硫酸化后铅膏的主要物相为 $PbSO_4$，对比图 1 可知，PbO_2和 PbO 的峰值基本消失；从表 3 可知，还原硫酸化铅膏中 $PbSO_4$、PbO_2、PbO 和 Pb 质量分数分别为 92.52%、3.09%、1.65%和 0.95%，PbO_2基本被还原转化为 $PbSO_4$。说明葡萄糖-硫酸体系还原硫酸化效果显著。

从图 8 看出：原铅膏的颗粒结构较杂乱无序，多种化合物互相镶嵌杂合，而还原硫酸化铅膏的颗粒结构相对较有序单一，多呈块棒状，说明还原硫酸化反应后得到了较为单一的硫酸铅产物。

2.8 还原硫酸化铅膏杂质分析

用 ICP-OES 测定还原硫酸化前、后铅膏的金属杂质含量，结果见表 4。

表 4　还原硫酸化前、后铅膏的杂质质量分数

Table 4　Impurity mass fractions of lead paste before (a) and after (b) reduction and sulfation　　10^{-4}%

项目	Ba	Fe	Al	Ca	Mg	Sb	Cu
废铅膏	630.43±42.87	68.91±4.65	234.42±23.17	169.85±5.73	165.43±15.88	328.96±27.46	2.43±0.56
还原硫酸化铅膏	617.43±33.54	5.61±1.27	27.86±3.62	133.42±5.37	8.43±0.76	287.48±23.74	1.33±0.38

废铅膏中 Fe、Ba、Al、Mg、Ca、Sb 等金属杂质会对二次铅再生产铅酸蓄电池的电化学性能产生较大影响。目前废铅膏回收工艺多面临杂质去除的难题，其中，Fe 和 Ba 杂质的去除是废铅膏回收处理过程的关键难题[14]。从表 4 看出，还原硫酸化铅膏中的各金属杂质含量有所下降，其中，Fe、Al 和 Mg 等金属杂质易溶于硫酸，过滤后可去除；Ba、Sb 和 Ca 等金属杂质在常温下难溶于硫酸，被留在还原硫酸化铅膏中，需在铅膏后续浸出过程中进一步去除。在葡萄糖-硫酸体系中处理废铅膏能有效去除部分金属杂质，经还原硫酸化能得到较高纯度的硫酸铅产物，方便铅膏后续浸出过程的处理。

3　结论

常温下，在葡萄糖-硫酸体系中处理废铅膏，会发生同步还原硫酸化反应，同时实现金属杂质去除、PbO_2 还原和 $PbSO_4$ 转化，将多组分的复杂废铅膏转化为杂质含量较少且较为单一的硫酸铅产物，方便铅膏的下一步回收处理。在硫酸浓度 85%、葡萄糖过量系数为 3、液固体积质量比为 3/1、反应时间 3.0 h 的最佳条件下，PbO_2 还原率为 91.88%，$PbSO_4$ 质量分数为 92.52%。

该法可同步还原硫酸化减少废铅膏中金属杂质含量，缩短工艺流程，降低能耗，为废铅膏的硫酸化提供一种绿色高效的新途径。但硫酸-葡萄糖体系在常温下对废铅膏中 PbO_2 的还原效果并不十分理想，反应过程中硫酸和葡萄糖缓慢脱水碳化生成炭黑杂质，还需在还原硫酸化铅膏后续处理过程中去除，PbO_2 还原率有待进一步提高。

参考文献：

[1] ZHANG X, LI L, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47. DOI: 10.1039/C8CS00297E.

[2] JIANG S D, SONG Z X. A review on the state of health estimation methods of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 517. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230710.

[3] JIE X W, YAO Z C, WANG C Y, et al. Progress in waste lead paste recycling technology from spent lead-acid battery in China [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(3): 978-993.

[4] 姜媛媛，成梓铭，付冰冰. 废铅膏低碳全湿法铅回收技术研究[J]. 蓄电池，2023，60(3)：145-150.
JIANG Yuanyuan, CHENG Ziming, FU Bingbing. Study on lead recovery from waste lead paste by low carbon wet process [J]. Chinese LABAT Man, 2023, 60(3): 145-150.

[5] 刘文科，秦庆伟，李登奇，等. 用碳酸盐从废铅酸蓄电池铅膏中脱硫试验研究[J]. 湿法冶金，2019，38(1)：52-55.
LIU Wenke, QIN Qingwei, LI Dengqi, et al. Desulfurization from lead paste of spent lead-acid battery using $(NH_4)_2CO_3$ and NH_4HCO_3[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(1): 52-55.

[6] LI Y M, WANG Y, CHEN M J, et al. Current status and technological progress in lead recovery from electronic waste[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2023, 20(1): 1037-1052.

[7] MA Y, ZHANG J, HUANG Y, et al. A novel process combined with flue-gas desulfurization technology to reduce lead dioxide from spent lead-acid batteries[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 146-150.

[8] SUN X, YANG J, ZHANG W, et al. Lead acetate trihydrate precursor route to synthesize novel ultrafine lead oxide from spent lead acid battery pastes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 565-576.

[9] WU Y Z, CHEN Z, YU Q, et al. Preparation of high-purity lead carbonate and lead oxide from spent lead paste[J]. Journal of Cleaner Production, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133786.

[10] LIU W F, DENG X B, ZHANG D C, et al. A clean process of lead recovery from spent lead paste based on hydrothermal reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(11): 2360-2367.

[11] 刘恒毅. 废旧铅酸蓄电池酸浸后脱硫结晶回收铅研究[D]. 南宁：广西大学，2020.

[12] WESENAUER F, JORDAN C, PICHLER M, et al. An unreacted shrinking core model serves for predicting combustion rates of organic additives in clay bricks[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(12): 16679-16692.

[13] 刘玉玲. 废铅膏同步还原硫酸化-脱硫-焙烧制备氧化铅的研究[D]. 南宁：广西大学，2022.

[14] WU Y Z, CHEN Z, YU Q, et al. Preparation of high-purity lead carbonate and lead oxide from spent lead paste[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 372. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133786.

（下转第 691 页）

Optimization of Process Parameters for Impurity Removal of Copper Electrolysis Waste Liquid Based on Response Surface Methodology

LYU Xicong[1,2], TANG Wentao[1], LIANG Zhujun[1], LIU Yuandong[1], LI Mengxue[3]

(1. *Metallurgical and Chemical Research Institute, Guixi Smelter, Guixi* 335424, *China*;
2. *JCC (Guixi) Neo_Metallurgical & Chemical Technology Co., Ltd., Guixi* 335424, *China*;
3. *Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd., Nanchang* 330096, *China*)

Abstract: Removal of impurities (arsenic, antimony, bismuth) from copper electrolytic waste liquid by hydrogen sulfide was studied. The effects of the excess coefficient of hydrogen sulfide, reaction temperature, reaction time and stirring speed on the impurity removal of copper electrolytic waste liquid were investigated. The experimental conditions were further optimized by the response surface methodology, and the experiments were verified under these conditions. The results show that the optimal test conditions are as follows: the excess coefficient of hydrogen sulfide is 1.9, the reaction temperature is 68.1 ℃, the reaction time is 2.1 h, and the stirring speed is 524 r/min. Under the optimal conditions, the average impurity removal rate of copper electrolysis waste liquid can reach 94.2%. The optimized process parameters determined by the method are reliable and applicable, and will not affect the subsequent recovery of nickel elements.

Key words: copper electrolysis waste liquid; response surface methodology; hydrogen sulfide; impurity removal; arsenic; antimony; bismuth

(上接第 671 页)

Reduction and Sulfation of Waste Lead Paste by Glucose-Sulfuric Acid System

PAN Meimei[1], HUANG Kui[1,2], DONG Haili[1,2], CHEN Zhangqing[1], MAO Shanjin[1]

(1. *School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning* 530004, *China*;
2. *Key Laboratory of Environmental Protection, Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning* 530004, *China*)

Abstract: The composition and physicochemical properties of waste lead paste are complex, and its recycling and utilization are difficult. Among them, the reduction of high-valent PbO_2 is a key problem in the recycling and treatment process of waste lead paste. The reduction sulfation reaction of converting PbO_2 in waste lead paste to $PbSO_4$ using the glucose-sulfuric acid system at room temperature was studied. The effects of sulfuric acid concentration, glucose excess coefficient, liquid volume to solid mass ratio and reaction time on the reduction sulfation process of waste lead paste were investigated. The results show that under the optimal reaction conditions of waste lead paste of 5 g, sulfuric acid concentration of 85%, excess coefficient of glucose of 3, liquid volume to solid mass ratio of 3/1, and reaction time of 3 h, the reduction rate of PbO_2 is 91.88% and the mass fraction of $PbSO_4$ is 92.52%. The system can reduce and sulfate various complex components in waste lead paste to obtain $PbSO_4$ products of higher purity. It is green and efficient, and convenient for the subsequent recycling and treatment of waste lead paste.

Key words: waste lead paste; glucose; reduction; sulfation; lead