

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.003

# 低温焙烧法还原废铅膏中 $PbO_2$ 的研究

陈章庆<sup>1</sup>, 黄魁<sup>1,2</sup>, 董海丽<sup>1,2</sup>, 单馨可<sup>1</sup>, 魏琳<sup>1</sup>, 黄国亮<sup>1</sup>, 潘媚媚<sup>1</sup>

(1. 广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530004;

2. 广西高校环境保护重点实验室, 南宁 530004)

**摘要:**传统火法冶金工艺可将  $PbO_2$  直接还原为铅, 然而这需要高温条件且易产生铅挥发等问题。湿法冶金虽可在低温下高效地将  $PbO_2$  还原为二价铅化合物, 但需要消耗较多的强酸和还原试剂。提出了一种  $PbO_2$  绿色转化的方法, 利用  $(NH_4)_2SO_4$  在低温下分解成  $NH_4HSO_4$  将  $PbO_2$  还原为  $PbSO_4$ 。结果表明,  $NH_4HSO_4$  和  $PbO_2$  反应过程会生成中间产物  $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$ 。废铅膏与  $(NH_4)_2SO_4$  反应的最佳条件为: 摩尔比  $n(SO_4^{2-})/n(T_{Pb})=1$ 、焙烧温度  $340\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间  $1.5\text{ h}$ , 在该条件下  $PbO_2$  的还原率为  $96.64\%$ , 焙烧产物的  $PbSO_4$  含量为  $96.38\%$ 。

**关键词:** 废铅膏;  $PbO_2$ ; 硫酸铵; 焙烧; 还原

中图分类号: TF812

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)02-0016-07

## Study on Reduction of $PbO_2$ in Waste Lead Paste by Low Temperature Roasting

CHEN Zhangqing<sup>1</sup>, HUANG Kui<sup>1,2</sup>, DONG Haili<sup>1,2</sup>, SHAN Xinke<sup>1</sup>,  
WEI Lin<sup>1</sup>, HUANG Guoliang<sup>1</sup>, PAN Meimei<sup>1</sup>

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Key Laboratory of Environmental Protection (Guangxi University), Education Department of  
Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Conventional pyrometallurgical processes can directly reduce  $PbO_2$  directly to lead, however, this requires high temperature conditions and is easy to cause problems such as lead volatilization. Although hydrometallurgy can efficiently reduce  $PbO_2$  to divalent lead compounds at low temperatures, it requires the consumption of strong acids and reduction reagents. A green conversion method of  $PbO_2$  was proposed, which utilized  $(NH_4)_2SO_4$  decompose into  $NH_4HSO_4$  at low temperatures to reduce  $PbO_2$  to  $PbSO_4$ . The results indicate that the reaction process between  $NH_4HSO_4$  and  $PbO_2$  will generate the intermediate product  $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$ . The reduction rate of  $PbO_2$  is  $96.64\%$ , and  $PbSO_4$  content of the roasting product is  $96.38\%$  under the optimum conditions for the reaction of spent lead paste with  $(NH_4)_2SO_4$  including molar ratio of  $n(SO_4^{2-})/n(T_{Pb})=1$ , roasting temperature of  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , and roasting time of  $1.5\text{ h}$ .

**Key words:** spent lead paste;  $PbO_2$ ; ammonium sulfate; roasting; reduction

由于铅酸蓄电池等工业需求的拉动, 全球铅消费量迅速上升, 从 2004 年的 7 297 kt 增长至 2020

年的 11 545 kt<sup>[1]</sup>, 其中 85% 以上用于制造铅酸电池<sup>[2]</sup>。由于铅酸蓄电池含铅量高, 其报废后带来的

收稿日期: 2023-10-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21767003)

作者简介: 陈章庆(1999-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 黄魁(1981-), 男, 博士, 副教授

环境问题是人们关注的重点<sup>[3]</sup>。因此有必要对废铅酸蓄电池进行回收与再利用。废铅膏作为废旧铅酸蓄电池中的主要成分(40%~60% PbSO<sub>4</sub>、25%~35% PbO<sub>2</sub>、5%~10% PbO、1%~5%金属Pb和少量杂质组成),其所占比重最大,成分也最复杂,是回收的重点和难点<sup>[4-5]</sup>。

废铅膏中的PbO和Pb化学性质比较活泼,易溶于浓碱或酸,而PbO<sub>2</sub>在废铅膏中占比仅次于PbSO<sub>4</sub>,并且PbO<sub>2</sub>是一种难以在室温下与强酸或强碱反应的铅的高价氧化物<sup>[6]</sup>。若不将PbO<sub>2</sub>转化为易处理的低价铅化合物,将会降低铅膏中铅的回收利用率。目前对于PbO<sub>2</sub>还原的方式可以分为湿法和火法两种方法。而湿法还原法又可分为电解还原法和试剂还原法。电解还原法的典型工艺是固相电解,该方法通过使用电化学的方式将PbO<sub>2</sub>还原成PbSO<sub>4</sub><sup>[7]</sup>。虽然电解还原方法简单,但存在电耗大、电解液难处理等问题<sup>[8]</sup>。试剂还原法是使用还原剂,将PbO<sub>2</sub>还原成二价铅物质(如PbSO<sub>4</sub>、乙酸铅、草酸铅等),常见的反应体系有乙酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、硫酸+亚硫酸盐<sup>[10]</sup>、草酸<sup>[11]</sup>和浓硫酸<sup>[12]</sup>等,此类方法对PbO<sub>2</sub>的还原效率优异,但酸试剂与还原试剂作为一次性消耗品的问题不可忽视。虽然有学者提出了在硫酸体系下可重复利用Fe<sup>2+</sup>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>还原试剂的方法<sup>[13-14]</sup>,但酸试剂的消耗和酸性废水的产生等问题依然存在。火法还原PbO<sub>2</sub>一般在高温条件下使用还原剂将PbO<sub>2</sub>直接还原成金属铅。例如在810℃真空条件下,将铅铈合金和脱硫铅膏混合煅烧50 min,利用铅铈合金中的铈将PbO<sub>2</sub>还原为铅<sup>[15]</sup>;在700℃下将预脱硫铅膏与淀粉混合煅烧90 min将PbO<sub>2</sub>还原为铅<sup>[16]</sup>等,这类方法虽然可直接得到金属铅产物,但存在焙烧温度高和铅挥发等问题。

为了避免上述湿法和火法还原PbO<sub>2</sub>的缺陷。本文将容易获得且价格便宜的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为焙烧剂,在较低的焙烧温度下将PbO<sub>2</sub>还原成PbSO<sub>4</sub>,有效避免酸性废水与铅挥发的产生。

## 1 试验

### 1.1 原料、试剂及仪器

废铅酸电池由浙江省超威电源有限公司提供,将废铅酸蓄电池拆解得到废铅膏,将其研磨过120目筛,用去离子水清洗,然后在烘箱中105℃干燥6 h。使用高锰酸钾和EDTA滴定法测定废铅成分<sup>[17]</sup>。废铅膏主要成分为46.18%的PbSO<sub>4</sub>、31.81%的

PbO<sub>2</sub>、16.23%的PbO和3.11%的Pb。

主要试剂:硫酸铵、碳酸铵、乙二胺四乙酸二钠、高锰酸钾和二氧化铅,均为分析纯。

试验仪器:Rigaku D/MAX 2500V 衍射仪、差热-热重分析仪(DTG-60(H))、高分辨场发射扫描电镜(FE-SEM,SU8020)和电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES,Optima 8000DV)。

### 1.2 试验步骤

废铅膏以PbO<sub>2</sub>、PbO和Pb的总和计,单位为摩尔,即 $M_{Pb} = n(PbO_2) + n(PbO) + n(Pb)$ ,将硫酸铵与废铅膏按摩尔比(后文以 $n$ 表示)0.5、1.0、1.25和1.5的比例进行研磨混合。充分混合后的样品放入管式炉中,在250~400℃、空气气氛下焙烧0.5~2 h。使用水作为吸收液吸收尾气。使用化学滴定法检测焙烧前后铅膏中PbO<sub>2</sub>的含量。对焙烧前后铅膏进行消解,使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)检测样品中杂质金属的含量。

PbO<sub>2</sub>还原率( $R$ ,%)计算公式为: $R = 100\% \times (m_0 - m) / m_0$ ,其中, $m_0$ 和 $m$ 分别为原铅膏和焙烧后铅膏中PbO<sub>2</sub>的含量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PbO<sub>2</sub>与硫酸铵的反应机理

将PbO<sub>2</sub>与硫酸铵以摩尔比1:1的比例进行混合,用热重法分析了此比例下的混合物,结果如图1所示。从图1可以发现,在220~370.5℃的TG曲线上有三个特征峰,其中,第一阶段反应在220.0~303.6℃,质量损失为9.42%。第二阶段反应在303.6~341.9℃,质量损失为8.01%。第三阶段反应在341.9~370.5℃,质量损失为0.59%。

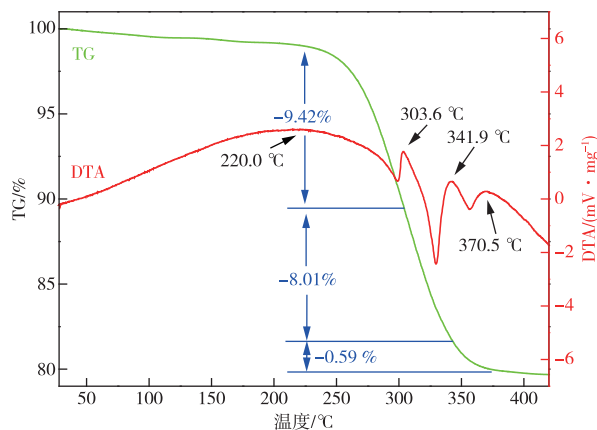


图1 PbO<sub>2</sub>与硫酸铵混合物的热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves of the mixture of PbO<sub>2</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

为了进一步了解 PbO<sub>2</sub> 与硫酸铵的反应过程,在 250~360 °C 对 PbO<sub>2</sub> 和硫酸铵的混合物进行了原位 XRD 测试,以确定过渡产物的相,从而推断 PbO<sub>2</sub> 的

还原反应机理,结果如图 2 所示。图 2(a)为在 250~360 °C 时混合物的物相变化,选取 250、270、275、280 和 285 °C 下的 XRD 图进行分析,如图 2(b)所示。

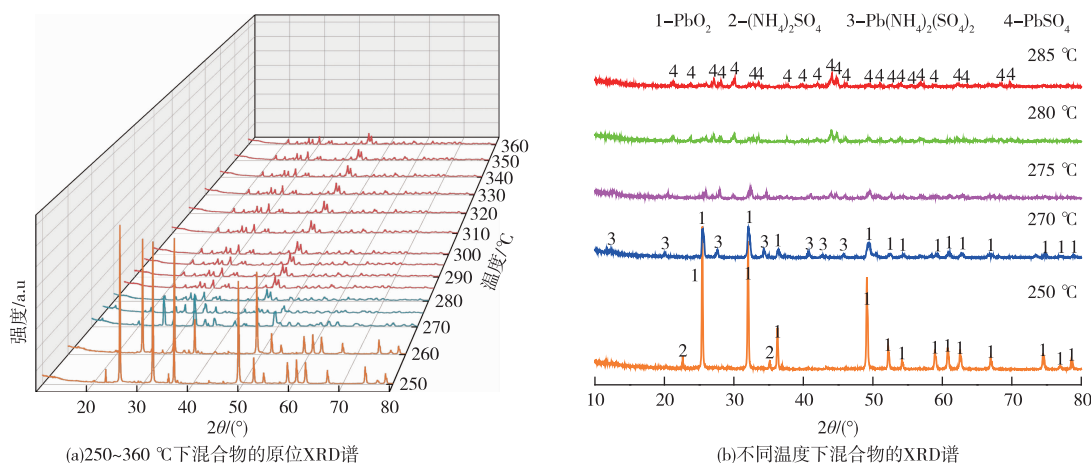


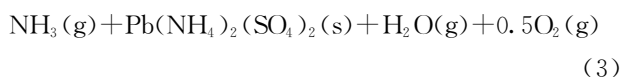
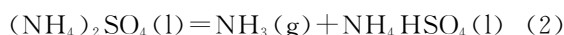
图 2 不同温度下混合物的 XRD 表征结果

Fig. 2 XRD characterization of mixtures at different temperatures

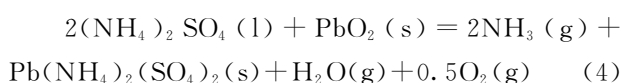
当温度达到 250 °C 时,存在硫酸铵(JCPDS card No. 84-0130)的特征峰。随着温度升高至 270 °C 时,PbO<sub>2</sub> 的主峰强度(JCPDS card No. 89-2805)变弱,同时出现复盐 Pb(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (JCPDS card No. 72-0513)的特征峰,说明在 270 °C 左右时反应开始。可以看出,在焙烧过程中 PbO<sub>2</sub> 中的四价铅被还原成了二价,且 PbO<sub>2</sub> 在转化为 PbSO<sub>4</sub> 之前还存在有中间产物。当温度继续升高至 275 °C 时,PbO<sub>2</sub> 的主峰逐渐消失,PbSO<sub>4</sub> (JCPDS card No. 82-1855) 的特征峰开始出现。当温度到达 280 °C 时,PbO<sub>2</sub> 和复盐 Pb(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的峰消失,只剩下 PbSO<sub>4</sub> 的特征峰,直至温度为 360 °C 时产物的物相依然保持不变。

结合 TG 和 XRD 的结果,对可能存在的化学反应进行推测。根据 TG 曲线,将反应过程分为三个阶段。

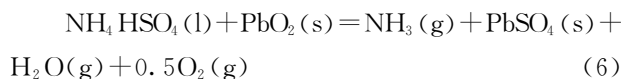
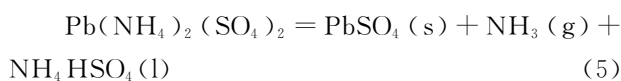
第一个反应阶段在 220.0~303.6 °C,该温度范围内硫酸铵会液化和持续分解(式 1~2),硫酸铵的分解会释放出自由高能的 H<sup>+</sup> [18],这是 PbO<sub>2</sub> 能在低温下转化的关键步骤。硫酸铵分解出来的 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 会与 PbO<sub>2</sub> 反应,产物与未分解完全的硫酸铵结合形成复盐 Pb(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,可能的反应式如式(3)所示。



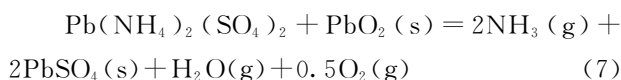
反应式(2)和(3)合并后得到反应式(4):



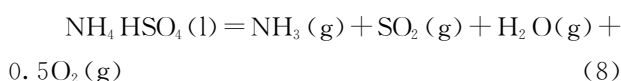
第二个反应阶段在 303.6~341.9 °C,该阶段可能是因为在复盐 Pb(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 中的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 继续分解而形成的(式 5)。由复盐分解而生成的 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 将继续与剩余的 PbO<sub>2</sub> 反应(式 6)。因为在该阶段下硫酸铵已经全部分解,因此最终的固体产物为 PbSO<sub>4</sub>。



反应式(5)和(6)合并后得到反应式(7):



第三个反应阶段在 341.9~370.5 °C,在该温度范围内剩余的液相 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 将会进一步分解成气态组分 [18-19],如反应式(8)所示。



由于中间产物 Pb(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的热力学数据无法从 HSC 化学数据库中获得。但是,可以将反应式(4)和式(7)合并成总反应式(9),并不会导致减

重。反应式(2)、(8)、(9)的吉布斯能如图3所示。当温度超过300℃时,式(2)和式(9)的反应吉布斯能小于0,当温度超过400℃时,式(8)的反应吉布斯能小于0,表明这些反应可能发生。

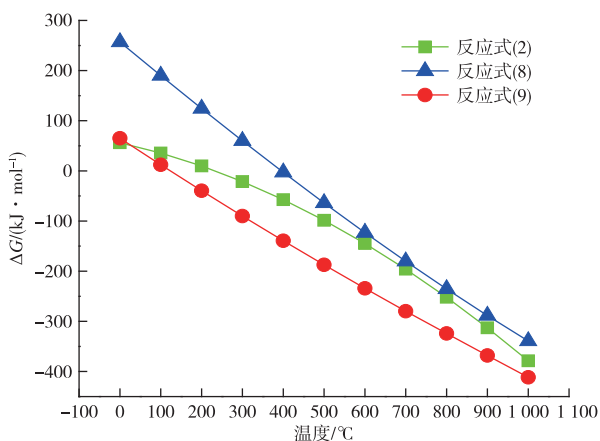
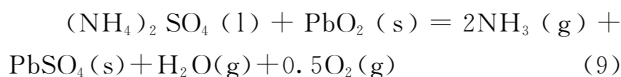


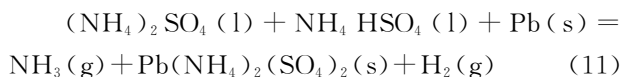
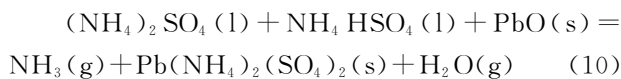
图3 反应式(2)、(8)、(9)的吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 3 Temperature dependent curves of Gibbs free energy for reaction equations (2), (8), and (9)

## 2.2 废铅膏焙烧试验

$\text{PbO}_2$ 与硫酸铵混合物的TG-DTA曲线分析结果确定了焙烧温度的范围为220~400℃。将硫酸铵和废铅膏以不同的摩尔比( $n=0.5\sim 1.5$ )进行混合,对混合物进行焙烧,焙烧产物的XRD谱如图4(a)所示。当摩尔比 $n=0.5$ 时,产物中存在 $\text{PbSO}_4$ 与 $\text{PbO}_2$ 的特征峰,当 $n=1.0$ 时 $\text{PbO}_2$ 的特征峰消失,只存在 $\text{PbSO}_4$ 的峰;随着摩尔比继续增至 $n=1.25$ 时,产物中出现复盐 $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 的特征峰,并且随着摩尔比的增加该复盐的峰强度变强。由还原率图5(a)结果可知,当 $n=0.5$ 时 $\text{PbO}_2$ 的还原率仅为69.15%, $n=1$ 时 $\text{PbO}_2$ 的还原率为96.17%,然而当摩尔比继续增加到 $n=1.5$ 时 $\text{PbO}_2$ 的还原率逐渐下降至90.79%,出现这种现象的原因可能与所形成的复盐有关,过量的硫酸铵会与 $\text{PbSO}_4$ 生成过量的复盐,而过量的复盐将包裹 $\text{PbO}_2$ 颗粒,阻碍其与硫酸铵进一步的接触,导致 $\text{PbO}_2$ 的还原率降低。因此控制摩尔比 $n=1$ 有利于 $\text{PbO}_2$ 的还原。由于废铅膏中还存在性质比较活泼的 $\text{PbO}$ 和

少量的 $\text{Pb}$ ,结合2.1节的分析结果,推测可能的化学反应如反应式(10)和(11)所示。



选取250、300、350和400℃对硫酸铵和废铅膏混合物( $n=1$ )焙烧1.5h后的产物进行XRD检测,结果如图4(b)所示。可以发现,当焙烧温度为250℃时,焙烧物中存在 $\text{PbO}_2$ 、复盐和 $\text{PbSO}_4$ 。当温度升高至300℃时,复盐和硫酸铅的峰强度变强,而 $\text{PbO}_2$ 的峰强度变弱。当温度升高至350℃和400℃时,焙烧物中 $\text{PbO}_2$ 和复盐的峰消失,只存在 $\text{PbSO}_4$ 的峰。结合还原率图5(a)可知, $\text{PbO}_2$ 还原率随着温度的上升而升高,说明温度对 $\text{PbO}_2$ 还原率的影响比较明显,350℃和400℃所得的 $\text{PbO}_2$ 还原率分别为96.13%和96.17%,结果相差不明显。

不同焙烧时间对焙烧结果的影响如图4(c)所示,当焙烧时间为0.5h时,焙烧物中存在 $\text{PbO}_2$ 、复盐和 $\text{PbSO}_4$ 的峰,说明焙烧时间短不利于 $\text{PbO}_2$ 的还原转化。当焙烧时间 $\geq 1$ h时,焙烧物中只存在 $\text{PbSO}_4$ 的峰,结合还原率图5(a)结果可知,随着焙烧时间的增加, $\text{PbO}_2$ 的还原率也随之升高,考虑到能耗,将选取1.5h作为最佳的焙烧时间。

为进一步确定最佳的焙烧温度,细分300~350℃之间的温度,分别选取310、320、330和340℃作为焙烧温度,继续对硫酸铵和废铅膏混合物焙烧后进行XRD检测,结果如图4(d)所示。当温度从310℃升高至320℃时,复盐和 $\text{PbO}_2$ 的峰强度逐渐变弱。随着温度到达330℃时 $\text{PbO}_2$ 的峰消失,但还存在峰强度微弱的复盐的特征峰。当温度继续升高至340℃时,其XRD结果与350℃和400℃的一致,只存在 $\text{PbSO}_4$ 的峰。结合还原率图5(b)结果可知,当温度达到340℃时, $\text{PbO}_2$ 的还原率已达到96.11%,与最高值几乎一样。

对摩尔比 $n=1$ 混合物在340℃焙烧1.5h条件下获得的吸收液进行分析,分析结果如图6所示。相较于 $\text{SO}_4^{2-}$ 的标准溶液(20mg/L),吸收液在23.53min左右没有出现 $\text{SO}_4^{2-}$ 应有的峰,未检出 $\text{SO}_4^{2-}$ 。因此选取340℃作为最佳的焙烧温度。

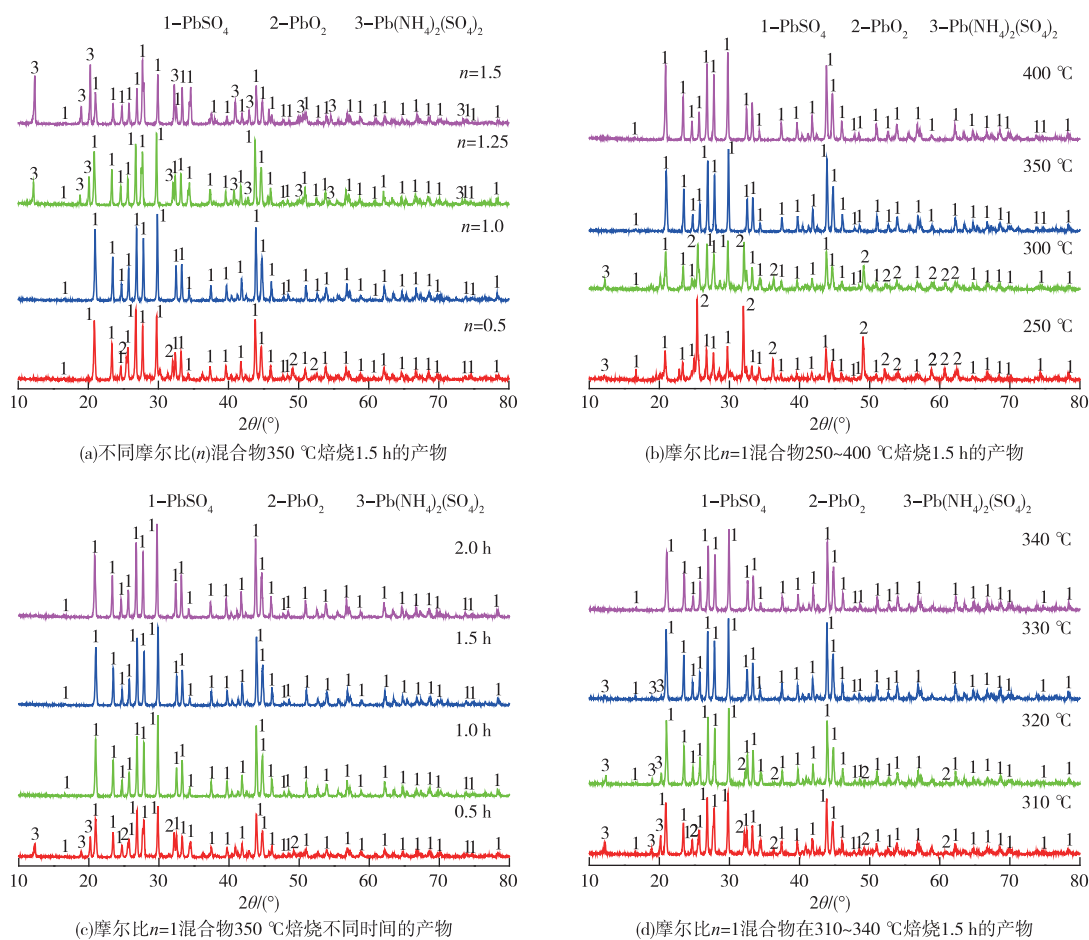


图4 混合物焙烧后的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of the mixtures after roasting

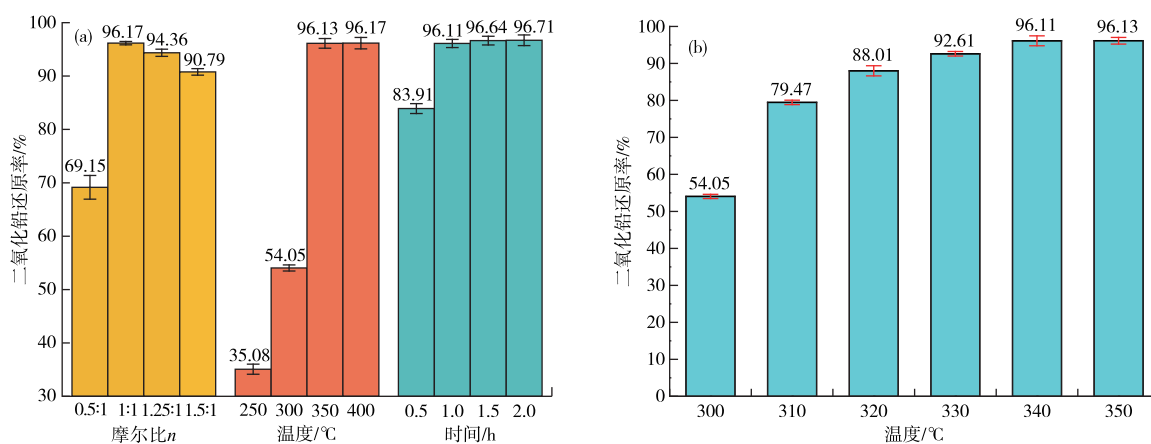
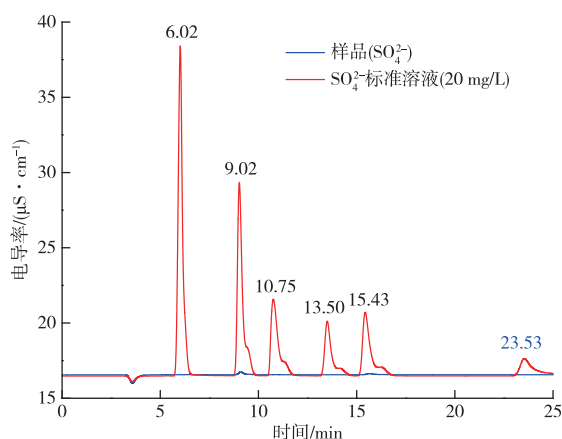


图5 焙烧工艺参数对 $PbO_2$ 还原率的影响(a)及一定条件下300~350 °C焙烧后的 $PbO_2$ 还原率(b)

Fig. 5 Effects of roasting process parameters on  $PbO_2$  reduction rate (a), and  $PbO_2$  reduction rate after roasting at 300~350 °C under certain conditions (b)

图6  $\text{SO}_4^{2-}$  的离子色谱图Fig. 6 Ion chromatogram of  $\text{SO}_4^{2-}$ 

### 2.3 产品表征

对焙烧前后的铅膏进行 XRD 分析,结果如图 7(a)和图 7(b)所示。图 7(a)为焙烧后的铅膏,其物相为  $\text{PbSO}_4$ ,插图中为焙烧后铅膏的实物图,颜色呈现为灰白色。图 7(b)为废铅膏,其物相主要由  $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}$  四种铅物质组成,插图中为原铅膏实物图,颜色为棕红色。图 7(c)和 7(d)分别为焙烧后的铅膏和原铅膏的 SEM 形貌。

使用化学滴定法和 ICP 对焙烧前后的铅膏成分进行检测,结果如表 1 所示。焙烧后的铅膏  $\text{PbSO}_4$

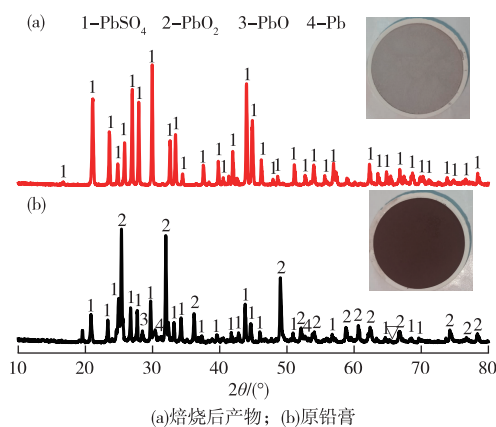


图7 焙烧后产物和原铅膏的 XRD 谱及 SEM 形貌  
Fig. 7 XRD spectra and SEM morphologies of the product after roasting and the original lead paste

的含量升高至 96.38%,而  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}$  分别下降至 1.24%、0.42%和 0.03%。焙烧后的铅膏杂质含量也出现了下降,由于在焙烧过程中没有除杂步骤,因此可归因为  $\text{SO}_4^{2-}$  引入导致铅膏整体质量的增加。

表1 焙烧前后铅膏的成分

产品类型	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{Pb}$	Ba	Fe	Al	Cu	Mg
焙烧前	46.18	31.81	16.23	3.11	0.005	0.035	0.055	0.039	0.014
焙烧后	96.38	1.24	0.42	0.03	0.003	0.010	0.024	0.028	0.008

## 3 结论

1)提出了一种  $\text{PbO}_2$  绿色转化的方法。利用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  低温分解为  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  的性质将  $\text{PbO}_2$  还原成  $\text{PbSO}_4$ 。在低温焙烧过程中  $\text{PbSO}_4$  的形成过程可分为两个阶段:第一个阶段在 220~303.6 °C,  $\text{PbO}_2$  会与  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  首先生成  $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ; 第二个阶段在 303.6~341.9 °C,  $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  继续与  $\text{PbO}_2$  反应生成  $\text{PbSO}_4$ 。

2)在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  与铅膏的摩尔比 1:1,焙烧温度和时间分别为 340 °C 和 1.5 h 的条件下,  $\text{PbO}_2$  的还原率为 96.64%,得到的焙烧产物  $\text{PbSO}_4$  含量为 96.38%。

## 参考文献

- [1] Statista Research Department. World lead consumption 2004—2020 [EB/OL]. [2023-07-08]. <https://www.statista.com/statistics/264877/world-consumption-of-lead-metal/>.
- [2] 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.
- [3] 刘盛终,丁一,曹晓庆,等.废旧铅酸蓄电池的回收和再生研究进展[J].电源技术,2020,44(11):1701-1704. LIU S Z, DING Y, CAO X Q, et al. Research progress of recovery and regeneration of lead-acid batteries[J].

- Chinese Journal of Power Sources, 2020, 44(11): 1701-1704.
- [4] LIU W K, QIN Q W, LI D Q, 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.
- [5] 刘玉玲, 黄魁, 潘媚媚, 等. 废铅膏同步还原硫酸化试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(7): 7-11.  
LIU Y L, HUANG K, PAN M M, et al. Experiment of simultaneous reduction and sulfation of waste lead paste[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(7): 7-11.
- [6] 刘恒毅, 黄魁, 黄荃莅, 等. 废铅酸蓄电池正负极板分类回收废铅膏中的铅[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 31-34.  
LIU H Y, HUANG K, HUANG Q L, et al. Classification collection of lead in waste paste of positive and negative plate of waste lead acid battery[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9): 31-34.
- [7] 胡彪, 陈龙, 王海北, 等. 废铅膏直接电解回收金属铅试验[J]. 环境工程, 2019, 37(10): 196-200.  
HU B, CHEN L, WANG H B, et al. Experimental study on recovering lead from waste lead paste by direct electrolysis[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(10): 196-200.
- [8] LI M Y, YANG J K, LIANG S, et al. Review on clean recovery of discarded/spent lead-acid battery and trends of recycled products[J]. Journal of Power Sources, 2019, 436: 226853. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226853.
- [9] 熊浩宇, 黄魁, 卢远桓, 等. 湿法液相合成  $\alpha$ -PbO 与  $\beta$ -PbO[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 435-442.  
XIONG H Y, HUANG K, LU Y H, et al. Solution synthesis of  $\alpha$ -PbO and  $\beta$ -PbO by hydrometallurgy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(1): 435-442.
- [10] 刘伟, 郭明宜, 丁留亮, 等. 二氧化铅的水溶液体系还原研究[J]. 环境工程, 2017, 35(8): 39-45.  
LIU W, GUO M Y, DING L L, et al. Reduction of lead dioxide in aqueous solution[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(8): 39-45.
- [11] MA C, SHU Y H, CHEN H Y. Recycling lead from spent lead pastes using oxalate and sodium oxalate and preparation of novel lead oxide for lead acid batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(115): 94895-94902.
- [12] HUANG K, LIU H Y, DONG H L, 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.
- [13] CHEN B, CAO J, GE F, 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.
- [14] 张轩. 废铅酸电池中回收高纯度金属铅和  $\alpha$ -PbO 新工艺及其电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.  
ZHANG X. Study on new recovery technology and electrochemical performance of high purity lead and  $\alpha$ -PbO from the spent lead acid batteries[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [15] LIU T T, BAO Z Q, QIU K Q. Recycling of lead from spent lead-acid battery by vacuum reduction-separation of Pb-Sb alloy coupling technology[J]. Waste Management, 2020, 103: 45-51.
- [16] XIE B Y, YANG T Z, LIU W F, et al. Recovery of lead from spent lead paste by pre-desulfurization and low-temperature reduction smelting[J]. JOM, 2020, 72(9): 3195-3203.
- [17] 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.  
LIU Y L. Study on the preparation of lead oxide from waste lead paste by synchronous reduction sulfation-desulfurization-roasting[D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [18] HE S C, WILSON B P, LUNDSTROM M, et al. Clean and efficient recovery of spent LiCoO cathode material: water-leaching characteristics and low-temperature ammonium sulfate calcination mechanisms[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 122299. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122299.
- [19] 吴迪. 硫酸铵热分解行为研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.  
WU D. Study on thermal decomposition behavior of ammonium sulfate[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023.