

基于碳足迹分析的废铅蓄电池铅膏再生铅工艺比较

黄进¹, 朱洪², 贺双², 黄妍², 李文豪², 陈彪³, 曹靖³

(1. 湖南省生态环境事务中心, 湖南长沙 410014; 2. 湘潭大学 环境与资源学院, 湖南湘潭 411105;
3. 湘潭大学 化学学院, 湖南湘潭 411105)

[摘要] 基于再生铅行业对生产过程中的碳减排需求, 本文采用生命周期评价法研究了废铅蓄电池铅膏钠法预脱硫-低温熔炼、碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼和高温熔炼3种典型再生铅工艺的碳足迹。结果表明, 铅膏回收过程中的碳排放主要来源于能源和还原剂的使用; 铅膏高温熔炼工艺的碳足迹为876 kg/t 铅; 相比高温熔炼, 低温熔炼工艺对环境影响力低、污染小, 铅膏钠法预脱硫-低温熔炼和碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼的碳足迹分别减少了38.9%和25.6%, 具有较高的碳减排效益。研究结果为废铅膏回收过程中的碳减排指明了方向, 对促进再生铅行业低碳发展具有重要的指导意义。

[关键词] 碳足迹; 生命周期法; 钠法预脱硫; 铵法预脱硫; 高温熔炼; 碳减排

[中图分类号] TF805.2; TF812; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0146-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.017

铅蓄电池具有造价较低、性能稳定、安全可靠、使用寿命长以及贮存性能好等优点, 是当前全球市场上应用最为广泛的电池^[1-2]。但铅蓄电池含有大量的重金属铅和硫酸溶液, 废弃后必须妥善回收处理, 否则会危害人体健康和生态环境。废铅蓄电池回收对促进铅资源再利用、实现经济循环发展和保护生态环境等具有重大意义。

废铅膏的再生利用是废铅蓄电池回收的主要任务。依据不同回收方式, 废铅膏的再生主要分为高温熔炼、湿法再生、铅膏预脱硫-低温熔炼等技术, 其中高温熔炼技术和预脱硫-低温熔炼技术已实现广泛的工业化应用^[3-5]。为响应低碳经济和碳中和目标^[6-7], 促进铅产业的可持续发展, 在实现铅循环利用的同时, 对铅膏再生工艺进行碳足迹评估十分重要。碳足迹源于“生态足迹”^[8], 主要指人类生产和消费所排放的影响环境变化的气体总量。碳足迹

在国内外都备受关注, 涉及的领域包括个人、产品、机构、部门、国家等^[9-14], 但是有关废铅蓄电池回收的碳足迹研究尚少, 因此本文通过对废铅蓄电池铅膏钠法(以 Na_2CO_3 为脱硫剂)预脱硫-低温熔炼、铵法(以 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等为脱硫剂)预脱硫-低温熔炼、高温熔炼3种典型再生铅工艺进行碳足迹评估, 为发展清洁工艺和企业开展碳减排工作提供了方向与数据。

1 废铅蓄电池铅膏再生工艺

废铅蓄电池主要由废电解液、板栅、有机物、铅膏组成^[15], 其中铅膏不易回收且严重污染环境, 故铅膏再生回收利用成为学者致力研究的方向之一。将废铅蓄电池破碎筛选后的主要组分为铅膏, 主要成分为 PbSO_4 。目前应用最为广泛的废铅蓄电池铅膏再生工艺为高温熔炼、钠法(以 Na_2CO_3 为脱硫剂)预脱硫-低温熔炼和铵法(以 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等为脱硫剂)预脱硫-低温熔炼3种工艺^[16-20]。因此本文主要对上述3种工艺的碳足迹展开研究。

1.1 高温熔炼工艺

传统铅膏再生工艺为高温熔炼法, 将铅膏和碳粉、铁、煤渣等还原剂混合后, 在熔炼炉中高温熔炼(约1300℃), 将铅膏中难分解的硫酸铅等物质熔

[收稿日期] 2023-03-01 [修订日期] 2023-03-31

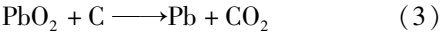
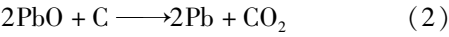
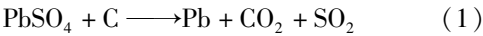
[录用日期] 2023-04-02 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 黄进(1987—), 湖南长沙人, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为环境规划与管理。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52070159); 湖南省高新技术产业科技创新引领计划(2021GK4061)。

[引用格式] 黄进, 朱洪, 贺双, 等. 基于碳足迹分析的废铅蓄电池铅膏再生铅工艺比较[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 146-152.

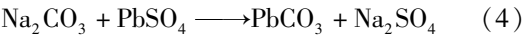
炼为金属粗铅,主要化学反应见式(1)~(3)。



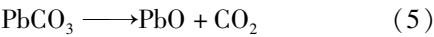
1.2 钠法预脱硫-低温熔炼工艺

钠法预脱硫-低温熔炼技术即采用 Na_2CO_3 为脱硫剂,与铅膏的主要含硫组分 PbSO_4 反应得到碳酸铅,反应的副产品为 Na_2SO_4 ,碳酸铅在约 900 ℃ 条件下即可冶炼得到金属铅,主要的反应方程见式(4)~(5)。

预脱硫阶段



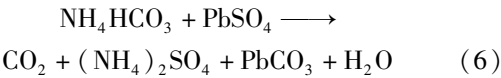
熔炼阶段



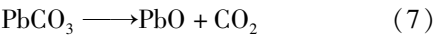
1.3 铵法预脱硫-低温熔炼工艺

由于钠法预脱硫-低温熔炼工艺副产品 Na_2SO_4 在我国市场中处于供大于求^[21]的状态,使得其经济效益低下。为改善此不足,张俊丰等^[22-24]采用价格低廉的 NH_4HCO_3 为脱硫剂对铅膏进行预脱硫,即碳酸氢铵法预脱硫,生成的副产品 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可作为氮肥产品,从而提高了副产品的经济效益。其主要原理见式(6)~(7)。

预脱硫阶段



熔炼阶段



潘军青等^[20]采用碳酸铵-石灰循环脱硫,从理论上实现了脱硫过程中铵和碳的循环利用,减少了铵法脱硫过程中的碳排放量,得到硫酸铵副产物可作为石膏板原料,该工艺为行业碳减排提供了一种重要的思路。

2 碳足迹核算方法

目前,国际上应用广泛的碳足迹核算方法主要分为 4 种:投入产出法、生命周期评估法、燃料排放量计算法(IPCC)和 Kaya 碳排放恒等式^[25-28]。

1)投入产出法可以直接根据投入产出表来计算,得出产品与投入的物理转化关系。但是,此法受限于行业数据,核算结果无法获取产品的具体情况,适用于宏观领域(国家或部门)。

2)生命周期法是分析一项产品在生产、使用、

废弃、回收利用各阶段的碳排放对环境的影响。数据选取通常参考 PAS 2050 标准,此标准是英国标准协会于 2008 年全球首发的碳足迹标准。此法的计算结果具有针对性,适用于微观领域(产品或个人)。

3)IPCC 法涵盖了几乎所有的温室气体排放源,且有详细的计算方法和原理,IPCC 在 2006 年建立了《国家温室气体清单指南》,并于 2019 年再次修订,发布了最新的方法和准则^[29],IPCC 法常与其他方法联用。

4)Kaya 碳排放恒等式最初由日本学者 Kaya 提出,将社会、经济、能源、排放等宏观总体因子之间的关系以简单的数学关系加以描述,考察国家层面温室气体排放量变化的影响因素。

本文拟采用生命周期法结合 IPCC 法,依据 PAS2050 规范对铅膏钠法预脱硫-低温熔炼、碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼、高温熔炼法 3 种再生铅工艺进行碳足迹评估。

3 碳足迹评估流程

生命周期法可以量化物质和能量在使用过程中产生的温室气体,是针对产品开展生命周期评价的系统方法。碳足迹评估步骤一般包括:①绘制产品生命周期流程图,该流程图包括产品的整个生命周期,涵盖材料和能源等;②确定目标和范围;③收集数据,收集产品整个生命周期里的活动数据以及相应的碳排放因子;④碳足迹计算,使用碳足迹计算公式进行计算,确保不漏项。

废铅蓄电池铅膏再生工艺碳足迹评估涵盖了 3 种铅膏再生工艺。本文以湖南省某再生铅企业使用的铅膏再生钠法预脱硫-低温熔炼工艺、碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼工艺、高温熔炼工艺作为研究对象,以 1 t 铅产品为单位界定,绘制 3 种再生工艺的产品生命周期流程图(图 1),并对 3 种再生工艺进行碳足迹评估,比较其碳足迹,分析其碳足迹的组分特征,总结影响其碳足迹的主要因素,为企业减少碳排放、发展清洁工艺实现低碳发展提供依据。

4 计算结果与分析

4.1 生命周期清单

生命周期清单分析(life cycle inventory, LCI),

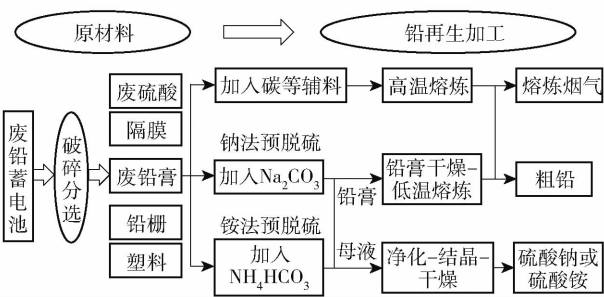


图1 铅膏钠法预脱硫-低温熔炼工艺、铵法预脱硫-低温熔炼工艺和高温熔炼工艺的生命周期流程

Fig.1 Life cycle flow chart of lead paste recovery by sodium pre-desulfurization and low temperature smelting, ammonium pre-desulfurization and low temperature smelting, and high temperature smelting

即生命周期评价(life cycle assessment, LCA)中环境影响评价的基础,清单分析始于原材料的获取,中间过程包括制造/加工、分配/运输、利用/再利用/维护,结束于产品的最终处置。清单分析包括数据的收集和计算程序,目的是对产品系统的有关输入和输出进行量化,以获得1 t铅产品为生命周期评价的功能单位。研究中使用的数据主要来源于企业的实际生产和设计数据,3种再生工艺的生命周期清单见表1。

表1 铅产品生命周期清单(功能单位:1 t)

Table 1 List of lead product life cycles (Functional unit: 1 t)

工艺	投入能源			排放气体		
	种类	单位	值	种类	单位	值
钠法预脱 硫-低温 熔炼	无烟煤	kg	0.06	CO ₂		505
	天然气	m ³	55	CH ₄	kg	0.6
	电力	kW·h	150	N ₂ O		0.05
碳酸氢铵 法预脱硫- 低温熔炼	无烟煤	kg	0.06	CO ₂		505
	天然气	m ³	55	CH ₄	kg	0.6
	电力	kW·h	155	N ₂ O		0.06
高温熔 炼法	无烟煤	kg	0.14	CO ₂		837
	天然气	m ³	75	CH ₄	kg	0.8
	电力	kW·h	100	N ₂ O		
	炭粉	kg	58			0.09

4.2 碳排放量计算

铅膏预脱硫-低温熔炼工艺流程为铅膏→预脱

硫→熔炼→获得粗铅,碳排放过程主要集中在预脱硫和熔炼阶段,其中预脱硫阶段的碳排放主要来源于脱硫剂与铅膏之间的化学反应,熔炼阶段碳排放主要来源于燃料燃烧以及PbCO₃的分解。铅膏高温熔炼工艺的流程为铅膏→混合还原剂→高温熔炼,碳排放来源于碳与铅膏所产生的化学反应以及燃料消耗。将温室气体排放量与全球变暖潜能值(GWP)相乘,折算为二氧化碳当量(CO_{2e}),即可得到碳排放量。碳排放总量即为工艺各阶段的碳排放总和,单位铅产品碳排放量(GHG)计算公式见式(8)。

$$GHG(CO_{2e}) = \sum_{i=1}^n CO_2(CO_{2e})_i \times GWP_{CO_2} + \sum_{j=1}^m Q_j \times GWP_j \quad (8)$$

式中:GHG_(CO_{2e})为能源消耗产生的碳排放量;CO₂(CO_{2e})_i为第i能源消耗产生的二氧化碳排放量;GWP_{CO₂}为CO₂的全球升温潜能值;Q_j为第j种温室气体(除二氧化碳以外)的排放量;GWP_j为第j种温室气体的全球升温潜能值。

铅膏钠法预脱硫-低温熔炼工艺、碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼工艺、高温熔炼工艺所消耗的原材料数据、辅助材料数据及相关能源消耗数据等见表2。其中各计算要素的排放因子来源于生态环境部和政府间气候变化专业委员会(IPCC)提供的地区平均数值,固定能源碳排放系数参考IPCC 2006(2019修订版)。CO₂、CH₄和N₂O的排放系数按照IPCC 2006中各排放系数的95%信赖区间下限计算得出,具体见表3。全球升温潜能值(GWP)参考IPCC第五次报告,具体情况见表4。企业电能消耗碳排放通过单位铅产品的电能消耗量乘以发电产生相应的碳排放系数得到,电能排放因子为0.8587 t CO₂/MW·h,来源于生态环境部颁布的《2019年度减排项目中国区域电网基准线排放因子》。

表2 单位铅产品能源消耗

Table 2 Energy consumption per unit lead product

能源	铅膏钠法脱硫- 低温熔炼	铅膏碳酸氢铵法 脱硫-低温熔炼	铅膏高温 熔炼法
无烟煤/t	0.06	0.06	0.14
天然气/m ³	55	55	75
炭粉/kg	0	0	58
电能/(kW·h)	150	155	100

表 3 IPCC2019 年能源的排放系数和热值

Table 3 Emission coefficient and calorific value of energy of IPCC2019

燃料	CO ₂ 缺省 排放因子/ (kg·TJ ⁻¹)	CH ₄ 排放 系数/ (kg·TJ ⁻¹)	N ₂ O 排放 系数/ (kg·TJ ⁻¹)	热值/ (TJ·GJ ⁻¹)
无烟煤	94 600	0.3	0.5	32.2
天然气	58 300	0.3	0.1	48.0
炼焦煤	94 600	0.3	0.5	28.2
褐煤	10 100	0.3	0.5	11.9
其他沥青煤	94 600	0.3	0.5	30.5
液体天然气	64 200	1	0.5	44.2
木炭	112 000	30	4	29.5

表 4 温室气体 GWP 值

Table 4 GWP value of Greenhouse gases

温室气体	100 年的 GWP 值	参考
CO ₂	1	IPCC 第五次报告
CH ₄	28	IPCC 第五次报告
N ₂ O	265	IPCC 第五次报告

运输过程的碳排放主要产生于废铅蓄电池收集阶段和运输阶段,因本文研究的 3 种工艺选取的废铅蓄电池来源于同一地区,采取相同的运输方式,且本文旨在研究上述 3 种工艺再生单位铅产品碳排放的差异之处,故运输阶段碳排放量在此不纳入评估。

4.3 单位铅产品碳排放量

根据式(8)以及上述整理的资料,计算单位铅产品铅膏钠法预脱硫-低温熔炼、碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼和高温熔炼 3 种工艺各加工阶段的碳足迹,结果见表 5。铅产品生生产生命周期的碳排放可分为直接碳排放和间接碳排放。直接碳排放则主要来自燃料燃烧产生的排放;间接碳排放主要来源于能源和上游原材料的生产。由于本文研究的 3 种工艺在预脱硫阶段存在差异性,区别于其余 2 种工艺,铅膏碳酸氢铵法脱硫由于脱硫剂的加入产生了 113 kg/t 的碳排放量。这 3 种工艺中的铅膏脱水碳排放主要来源于电能和天然气燃烧导致的碳排放量。在熔炼阶段中,铅膏高温熔炼工艺相较于铅膏低温熔炼工艺需要更高的温度条件,其消耗的燃料天然气的碳排放量较高,为 151 kg/t;原料碳的投入直接产生了 213 kg/t 的碳排放量。低温熔炼法因其

工艺原理的天然优势,燃料天然气消耗较少;但其反应中间产物 PbCO₃ 分解贡献了 113 kg/t 的碳排放量;电能导致的碳排放量相对高温熔炼法要更高。来源于白煤、炭、天然气开采和运输过程的碳排放,因贡献比例太低可忽略不计。

表 5 不同铅膏再生工艺碳排放量

Table 5 Carbon emissions from different lead

paste recovery processes		kg·t ⁻¹		
工序	碳来源	铅膏钠法 脱硫-低温 熔炼	铅膏碳酸氢 铵法-脱硫 低温熔炼	铅膏 高温 熔炼
预脱硫阶段	脱硫剂	0	113	0
	电能	65	69	0
铅膏脱水	天然气	15	15	16
	电能	15	15	15
熔炼阶段	白煤	182	182	426
	天然气	96	96	135
	PbCO ₃ 分解	113	113	0
	炭	0	0	213
	电能	49	49	71
合计		535	652	876

4.4 碳足迹评价

分别对铅膏钠法预脱硫-低温熔炼、碳酸氢铵法预脱硫-低温熔炼和铅膏高温熔炼 3 种工艺的单位再生铅产品进行碳足迹评估,各部分碳排放量占其碳排放总量比值如图 2 所示。

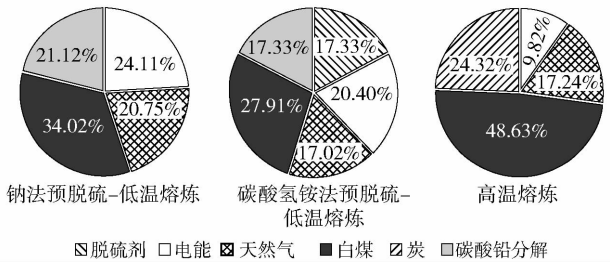


图 2 各部分碳排放量占其碳排放总量比值

Fig. 2 Ratio of carbon emissions of each part to total carbon emissions

相对另 2 种工艺,铅膏高温熔炼工艺对碳足迹的贡献最为突出,该工艺的碳足迹为 876 kg/t,远高于另 2 种工艺。该工艺中影响碳排放量的主要阶段是熔炼阶段,其中影响碳排量的主要因素是燃料白煤和炭粉的消耗,燃料碳排放量占总碳排放量的比

例高达 65.87%，原材料炭粉化学反应后产生的碳排放量占总碳排放量的比例为 24.31%，天然气的碳排放量贡献占比 17.24%；其次是电力的消耗，由于电力用量小，碳排放量占比较小，占总碳足迹的比例为 9.82%。铅膏预脱硫—低温熔炼法在高温熔炼法的基础上增加了预脱硫工艺，利用脱硫剂将难分解的硫酸铅转化为易分解的碳酸铅，不仅极大地降低了冶炼温度，而且副产品硫酸铵或硫酸钠的产出，使得经济效益得到最大化的提高，工艺的改善改变了能源结构，降低了燃料白煤的消耗量，进而在一定程度上降低了碳排放量。铅膏碳酸氢铵法预脱硫—低温熔炼工艺和铅膏钠法预脱硫—低温熔炼工艺的碳足迹分别为 652 kg/t、535 kg/t，相比铅膏高温熔炼分别降低了 25.6% 和 38.9%。这 2 种低温熔炼工艺的碳足迹差值归因于在预脱硫阶段所选用的脱硫剂， NH_4HCO_3 参与化学反应释放了大量的 CO_2 ，其对碳足迹的贡献占 17.33%。此外，低温熔炼阶段中，碳足迹的主要贡献因素是燃料的消耗，而 PbCO_3 的分解和电能的碳足迹贡献度相对较低。在碳酸氢铵法预脱硫—低温熔炼工艺中，燃料的消耗、 PbCO_3 的分解和电能的消耗对碳足迹的贡献分别为 44.93%、17.33% 和 20.40%；钠法预脱硫—低温熔炼工艺中，该 3 项对碳足迹的贡献分别为 54.77%、21.12% 和 24.11%。

在双碳目标背景下，综合本文所述的 3 种再生铅工艺比较，在完成同样铅产品再生的前提下，不同工艺产生的碳排放量有较大差异，尤其是铅膏高温熔炼工艺中熔炼阶段产生的碳排放量大，铅膏预脱硫—低温熔炼法工艺展现出低碳生产的优势。从清洁低碳角度分析，推广铅膏预脱硫—低温熔炼技术对再生铅行业的低碳发展具有重要意义。

但是，当前的铅膏预脱硫—低温熔炼工艺也还存在许多碳减排的潜力空间。①煤作为燃料比天然气作为燃料燃烧产生的碳排放量更多，而我国部分企业仍采用煤燃烧供热。因此，改善能源结构，使用清洁能源是实现铅产品低碳再生的有效途径之一。②铅膏回收过程中，很大一部分 CO_2 来自还原剂煤/炭。如果使用非炭还原剂（如氢还原、铁还原等）将可以使碳减排 20% 左右。③对于碳酸氢铵法脱硫过程产生的高浓度 CO_2 气体，可通过采用氨水吸收后回用于铅膏脱硫，从而进一步减少 17.3% 的碳排放。对于冶炼过程产生的 CO_2 气体，可以使用目前

较为成熟的 CO_2 捕集技术，如醇胺溶液吸收法，对排放的 CO_2 进行捕集。④通过工艺优化提高脱硫副产物硫酸铵或硫酸钠溶液的浓度，并采用先进的结晶技术，如机械蒸汽再压缩（MVR）技术，降低副产物结晶工序所需的电能。上述碳减排空间仅从碳减排角度分析，实际工业生产中仍需综合考虑经济效益和环境效益。

5 结论

本文对铅膏钠法预脱硫—低温熔炼、碳酸氢铵法预脱硫—低温熔炼和高温熔炼法 3 种工艺的碳足迹进行分析，得出以下结论。

1) 因铅膏高温熔炼工艺需维持高温，燃料使用较多，外加工艺上炭粉的引入，导致高温熔炼法的碳排放量最高，对环境污染程度最高。因此，在实际工业中，应倾向于大力发展铅膏预脱硫低温熔炼法清洁工艺，减少环境污染，实现绿色减排。

2) 相较于高温熔炼工艺，铅膏预脱硫—低温熔炼工艺在工艺条件上有着明显的优势，无高温要求，能源消耗少，且脱硫剂碳酸盐的引入减少了温室气体的排放，此工艺是铅膏再生工艺的优选工艺。

3) 在铅膏碳酸氢铵法预脱硫—低温熔炼工艺的预脱硫阶段，碳酸盐产生的碳排放占产品碳足迹的贡献为 34.66%。此外，脱硫剂碳酸氢铵进行脱硫反应时直接释放高纯度的 CO_2 气体，其占总碳排放量比例为 17.33%。

综上所述，铅膏预脱硫低温熔炼工艺具有极大的碳减排空间，且对熔炼阶段碳酸盐产生的温室气体以及预脱硫阶段释放的高纯度二氧化碳进行吸收处理，是减少该工艺温室气体排放的必要途径。

目前，生态环境部实行的有关废铅蓄电池回收行业的清洁生产标准，仅对含有 SO_2 等的污染气体进行了约束，对 CO_2 等潜在的温室气体的监测与管理还需要进一步加强，温室气体对环境的危害尚未引起足够重视，因此目前也鲜有企业对工艺流程中产生的温室气体进行处理。增强碳减排意识，推动企业开展碳减排工作，积极响应“双碳”政策，针对温室气体排放制定相关政策迫在眉睫。

[参考文献]

[1] 何艺, 郑洋, 何叶, 等. 中国废铅蓄电池产生及利用处置现状分析[J]. 电池工业, 2020, 24(4): 216–224.

HE Yi, ZHENG Yang, HE Ye, et al. Situation of production,

- utilization and disposal of used lead-acid batteries in China[J]. Chinese Battery Industry, 2020, 24(4): 216–224.
- [2] 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 Shengzhong, DING Yi, CAO Xiaoqing, et al. Research progress of recovery and regeneration of lead-acid batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2020, 44(11): 1701–1704.
- [3] 高林霞. 柠檬酸湿法回收废铅膏过程中的杂质转化及其对电池性能影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- GAO Linxia. Behavior of the impurities in recovery process of spent lead-battery paste leaching with the citric acid and its impacts on the battery performance [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [4] 易亮. 基于颗粒自碰撞的废铅膏脱硫新方法实验研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- YI Liang. A new desulphurization method of damped lead battery paste based on the principle of particle self collision [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [5] ZHU X, LI L, SUN X, et al. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery pastevia chemical conversion [J]. Hydrometallurgy, 2012, 117–118: 24–31.
- [6] 石建屏, 李新, 罗珊, 等. 中国低碳经济发展的时空特征及驱动因子研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(1): 228–236.
- SHI Jianping, LI Xin, LUO Shan, et al. Research on the spatiotemporal characteristics and driving factors of China's low carbon economic development [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(1): 228–236.
- [7] TOZER L, KLENK N. Discourses of carbon neutrality and imaginaries of urban futures [J]. Energy Research & Social Science, 2018, 35: 174–181.
- [8] REES W. Ecological footprints and appropriated carrying capacity: what urban economics leaves out [J]. Environment and Urbanization, 1992, 4(2): 121–130.
- [9] 计军平, 马晓明. 碳足迹的概念和核算方法研究进展[J]. 生态经济, 2011, 237(4): 76–80.
- JI Junping, MA Xiaoming. Review of carbon footprint: sefinitions and accounting [J]. Methods Ecological Economy, 2011, 237(4): 76–80.
- [10] YI B, ZHAO X, PAN yuan. The application of carbon footprint analysis in Hunan Province[J]. Canadian Social Science, 2014, 10(4): 106–110.
- [11] BROWN M, SOUTHWORTH F, SARZYNSKI A. The geography of metropolitan carbon footprints[J]. Policy and Society, 2009, 27(4): 285–304.
- [12] ALEJANDRA N, RITA P, PERE F. Product vs corporate carbon footprint: some methodological issues. a case study and review on the wine sector [J]. The Science of the Total Environment, 2017: 581–582.
- [13] CHEN G, WIEDMANN T, HADJIKAKOU M. City carbon footprint networks[J]. Energies, 2016, 9: 1–16.
- [14] ONAT N, KUCUKVAR M. Carbon footprint of construction industry: a global review and supply chain analysis [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 124: 109783.
- [15] 周正华. 从废旧蓄电池中无污染火法冶炼再生铅及合金 [J]. 上海有色金属, 2002(4): 157–163.
- ZHOU Zhenghua. Pollution free pyrometallurgical regeneration of lead and its alloys from used and scrapped batteries [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2002(4): 157–163.
- [16] 邹伟钊. 废铅酸蓄电池铅膏铵法预脱硫技术研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
- ZHOU Weizhao. Study on lead paste predesulfurization technology by ammonium bicarbonate method in waste lead acid batteries [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [17] 赵振波, 卢高杰, 陈选远. 废铅酸电池铅膏的火法低温脱硫熔炼技术研究[J]. 世界有色金属, 2019, 534(18): 6–7.
- ZHAO Zhenbo, LU Gaojie, CHEN Xuanyuan. Study on pyrodesulfurization smelting technology of waste lead acid battery paste [J]. World Nonferrous Metals, 2019, 534(18): 6–7.
- [18] LYAKOV N, ATANASOVA D, VASSILEV V, et al. Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 960–965.
- [19] ZHANG J, YI L, YANG L, 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.
- [20] HUA C, PAN J, LI Z, et al. A new desulfation process of spent lead paste via cyclic utilization of $\text{CO}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 349: 131307.
- [21] 胡睿, 卫高玠, 裴荣雅. 中国元明粉行业应该逐步实现错位发展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(7): 1–4.
- HU Rui, WEI Gaojie, PEI Rongya. China's anhydrous sodium sulfate industry should gradually achieve misplace development [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(7): 1–4.
- [22] 陈彪, 张俊丰, 黄妍, 等. 废铅蓄电池资源循环技术与污染物及 CO_2 源头减排[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2021, 43: 1–7.
- CHEN Biao, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. Resource recycling technology for waste lead-acid batteries followed pollutants and CO_2 reducing at source [J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2021, 43: 1–7.
- [23] 舒月红, 马成, 高倩, 等. 碳酸盐对废铅酸蓄电池中铅膏脱硫转化的研究[J]. 蓄电池, 2014, 51(6): 248–252, 257.
- SHU Yuehong, MA Cheng, GAO Qian, et al. Study on desulfurization process of lead paste of used lead-acid batteries with carbonate as desulfurizer [J]. Chinese Labat Man, 2014, 51(6): 248–252, 257.
- [24] 郭光辉, 曹新, 刘芳芳. 化学转化法处理废铅酸电池铅膏制备超细氧化铅[J]. 现代化工, 2015, 35(7): 66–68, 70.

- GUO Guanghui, CAO Xin, LIU Fangfang. Preparation of ultrafine lead oxide from spent lead paste via chemical conversion [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(7): 66–68, 70.
- [25] 马越峰, 张铭, 李建忠. 烧结钕铁硼磁性材料碳足迹核算分析[J]. 稀土, 2021, 42(1): 72–80.
- MA Yuefeng, ZHANG Ming, LI Jianzhong. Assessment of the carbon footprint of sintered PrNdFeB magnetic material based on life cycle assessment[J]. Chinese Rare Earths, 2021, 42(1): 72–80.
- [26] 秦于茜. 水泥产品碳足迹核算研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2020.
- QIN Yuqian. Research on accounting of carbon footprint of cement[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [27] 王微, 林剑艺, 崔胜辉, 等. 碳足迹分析方法研究综述[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 71–78.
- WANG Wei, LIN Jianyi, CUI Shenghui, et al. An overview of carbon footprint analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(7): 71–78.
- [28] LIU T, WANG Q, SU B. A review of carbon labeling: standards, implementation, and impact [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 68–79.
- [29] 蔡博峰, 朱松丽, 于胜民, 等. 《IPCC 2006 年国家温室气体清单指南 2019 修订版》解读[J]. 环境工程, 2019, 37(8): 11.
- CAI Bofeng, ZHU Songli, YU Shengmin, et al. The interpretation of 2019 refinement to the 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventory [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(8): 11.

Comparison of lead recovery processes from spent lead battery paste based on carbon footprint analysis

HUANG Jin¹, ZHU Hong², HE Shuang², HUANG Yan², LI Wenhao², CHEN Biao³, CAO Jing³

(1. Ecological and Environmental Affairs Center of Hunan Province, Changsha 410014, China;

2. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Based on the carbon emission reduction needs of the lead recovery industry in the production process, this article uses the life cycle assessment method to study the carbon footprint of three typical recycled lead processes: sodium method lead paste pre-desulfurization and low-temperature melting, ammonium bicarbonate pre-desulfurization and low-temperature melting, and high-temperature melting. The results indicate that the carbon emissions during the lead paste recovery process mainly come from the use of energy and reducing agents; the carbon footprint of the lead paste high-temperature melting process is 876 kg/t of lead; compared with high-temperature melting, low-temperature melting process has lower environmental impact and less pollution; the carbon footprint of lead paste sodium method pre-desulfurization low-temperature melting and ammonium bicarbonate method pre-desulfurization low-temperature melting have been reduced by 38.9% and 25.6%, respectively, with high carbon emission reduction benefits. The research results point out the direction for carbon abatement in the recovery process of waste lead paste, and have important guiding significance for promoting low-carbon development in the recycled lead industry.

Key words: carbon footprint; life cycle method; sodium method pre-desulfurization; ammonium method pre-desulfurization; high temperature melting; carbon abatement