



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905105

中图分类号 X704

文献标识码 A

邹伟钊, 黄妍, 张俊丰, 等. 废铅酸蓄电池铅膏铵法预脱硫过程的动力学分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 772-779.

ZOU Weizhao, HUANG Yan, ZHANG Junfeng, et al. Kinetic analysis of pre-desulfurization process with ammonium bicarbonate method from lead paste in waste lead-acid batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 772-779.

## 废铅酸蓄电池铅膏铵法预脱硫过程的动力学分析

邹伟钊, 黄妍\*, 张俊丰, 李文豪

湘潭大学环境与资源学院, 湘潭 411105

第一作者: 邹伟钊(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 废气源头减排与污染控制。E-mail: 1252383547@qq.com

\*通信作者: 黄妍(1975—), 女, 博士, 教授。研究方向: 大气污染控制工程。E-mail: xtuhy@163.com

**摘要** 以废铅酸蓄电池中铅膏为研究对象, 开展了用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为脱硫剂对铅膏进行脱硫转化的实验研究。通过分析反应过程中  $\text{PbSO}_4$  转化率随时间的变化关系, 考察了搅拌速度、反应温度及  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度对铅膏脱硫转化的影响; 利用固液多相反应的收缩核模型, 分析了反应的动力学过程, 并计算了反应的表现活化能及表现反应级数。结果表明: 在实验选取的条件范围内, 提高反应温度、增大  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度及加快搅拌速度均可以促进铅膏的脱硫转化; 表现活化能为  $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表现反应级数为 0.71, 反应过程受内扩散步骤控制。研究结果可为铅膏铵法预脱硫技术能高效、低耗的应用提供参考。

**关键词** 铅膏; 碳酸氢铵; 预脱硫; 动力学分析

铅酸蓄电池是世界各类电池中产量最大、用途最广的一种电池, 其耗铅量占全球总耗铅量的 80% 以上<sup>[1]</sup>。据统计, 我国铅酸蓄电池的产量占全球总产量的 1/3, 每年报废的铅酸蓄电池超过  $3 \times 10^8$  只, 其中含铅量接近  $4 \times 10^7 \text{ t}$ , 再生回收铅酸蓄电池既能满足清洁生产、实现可持续发展战略的需要, 同时也能减少铅对生存环境造成的破坏。

废铅酸蓄电池主要由板栅、铅膏、废硫酸溶液、隔板外壳等组成<sup>[2]</sup>。铅膏的处理是废铅酸蓄电池回收的研究重点及难点<sup>[3-4]</sup>, 其处理方法主要有火法熔炼、湿法熔炼和预脱硫低温熔炼法 3 种<sup>[5]</sup>。火法熔炼需要在高温条件下进行, 能耗高同时还会产生大量铅蒸气、铅烟尘以及  $\text{SO}_2$  等重污染气体<sup>[6-7]</sup>。湿法熔炼虽然生产过程中污染少, 有较好的可控性和精确性, 但工艺流程过于复杂, 设备投资高, 电耗高<sup>[8]</sup>。预脱硫低温熔炼法避免了火法熔炼带来的环境污染, 而且不需要电解, 能耗低, 是当前比较普遍的铅膏处理方法。

目前, 国内外普遍采用以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为脱硫剂的预脱硫低温熔炼技术对铅膏进行脱硫处理<sup>[9-11]</sup>, 取得了较好的效果。但是反应生成的脱硫副产品  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在我国资源丰富, 产能处于过剩状态<sup>[12]</sup>, 附加值低。对铅膏脱硫技术进行创新, 进一步提高铅膏脱硫的经济效益是实现清洁生产的迫切需要。 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  与铅膏反应生成的脱硫副产品  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  作为氮肥有较好的市场价值, 且  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  比  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  廉价。因此, 采用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作为铅膏脱硫剂可大大提高铅膏脱硫的经济效益, 具有良好的应用前景。

收稿日期: 2019-05-20; 录用日期: 2019-07-31

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2017SK2323)

顾怡卿等<sup>[13]</sup>用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作脱硫剂, 采用正交实验研究了湿法再生时铅膏的碳酸盐化脱硫转化工艺; 舒月红等<sup>[14]</sup>用 BET、XRD、SEM 等多种分析表征方法对废铅膏脱硫前、后的成分进行分析, 并通过正交实验及方差分析研究了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  等不同碳酸盐在不同条件下对废铅膏脱硫效果的影响; 丁希楼等<sup>[15]</sup>以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3 种脱硫剂进行正交实验设计, 考查铅膏硫酸盐转化为碳酸盐的工艺, 并分析不同条件下各因素对转化率的影响程度; 俞小花等<sup>[16]</sup>用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  对  $\text{PbSO}_4$  进行碳酸化处理, 考察不同条件对  $\text{PbSO}_4$  转化率的影响, 并确定最佳实验条件; 郭光辉等<sup>[17]</sup>用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作脱硫剂, 考察不同条件对铅膏脱硫率和铅回收率的影响; 谢伟<sup>[18]</sup>用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3 种脱硫剂通过正交实验考察铅膏碳酸盐化脱硫, 并对转化过程中的热力学进行研究; 刘文科等<sup>[19]</sup>以  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  作脱硫剂考察不同条件参数对脱硫率的影响, 确定了最佳工艺条件。从以上研究中可以发现, 以  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作脱硫剂进行铅膏脱硫, 在一定条件下, 脱硫率可达 90% 以上, 能取得较好的效果。这些研究主要集中在不同碳酸盐对铅膏脱硫转化的影响以及反应的条件优化上, 对  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  与铅膏反应的动力学过程缺乏研究, 而该反应的转化速度取决于传质过程的扩散速度<sup>[16]</sup>。针对此问题, 本研究在铅膏铵法预脱硫工艺条件实验的基础上, 对铅膏脱硫反应的动力学过程进行研究, 从搅拌速度、反应温度及  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度等几个方面研究铅膏脱硫反应过程的控制步骤, 以了解反应过程的反应速度控制因素及  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的表观反应级数, 从而在生产实践中有针对性地采取相应措施对铅膏脱硫反应进行强化, 为改善铅膏铵法预脱硫技术、提高铅膏脱硫转化效率提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与试剂

实验所用铅膏由广西骆驼集团华南蓄电池有限公司提供, 经过破碎分选系统后, 筛选得到。铅膏主要包括  $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{PbO}$  等组分<sup>[20]</sup>, 用化学分析方法测定各组分的含量, 结果如下:  $\text{PbSO}_4$  46%~55%,  $\text{PbO}_2$  28%~35%,  $\text{PbO}$  9%~12%,  $\text{Pb}$  3%~4%, 其他 2%~3%。

碳酸氢铵(分析纯, 500 g, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司), 氯化钡(分析纯, 500 g, 台山市化工厂有限公司), 无水硫酸钠(化学纯, 25 g, 上海麦克林生化科技有限公司), 无水碳酸钠(分析纯, 500 g, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 碳酸铵(分析纯, 500 g, 天津市风船化学试剂科技有限公司), 氯酸钾(分析纯, 500 g, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 盐酸(分析纯, 500 mL, 湖南汇虹试剂有限公司), 硝酸(分析纯, 500 mL, 湖南汇虹试剂有限公司), 氨水(分析纯, 500 mL, 湖南汇虹试剂有限公司), 甲基橙(指示剂, 25 g, 天津市光复科技发展有限公司)。

### 1.2 实验方法

将铅膏用超纯水清洗以去除残留在铅膏上的硫酸等物质, 然后置于 110 °C 的鼓风干燥箱中, 干燥 24 h, 取出冷却至室温, 进行筛分得到粒径为 0.15~0.25 mm 的铅膏颗粒, 备用。

考虑到实验所用铅膏为不同批次取得的, 将在每批次铅膏实验前确定其初始含硫率。铅膏的初始含硫率用硫酸钡重量法测得。取一定质量的铅膏固体, 试样经饱和氯酸钾硝酸溶液溶解, 用氨水分离铁、锰及酸不溶物等, 在 1.5% 盐酸溶液中, 用氯化钡使硫酸盐生成硫酸钡沉淀, 过滤灼烧, 称重计算硫的含量。

将装有 600 mL 超纯水和 20 g 铅膏的烧杯置于数显型恒温水浴锅中, 缓慢搅拌并加热到指定温度, 然后加入一定量的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 迅速将搅拌速度调至预定值, 计时。反应过程中的温度波动范围为  $\pm 1$  °C, 定时用移液枪取样, 每次取 4 mL 浆液, 过滤稀释后, 用离子色谱法检测定容后溶液中硫酸根离子浓度, 并根据式(1)计算  $\text{PbSO}_4$  的转化率。

$$\omega = \frac{\rho Vf}{1000m} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $\omega$ 为 $\text{PbSO}_4$ 转化率； $\rho$ 为离子色谱法检测的硫酸根离子浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $V$ 为总溶液体积，L； $f$ 为样品的稀释倍数； $m$ 为初始铅膏中所含硫酸根离子的质量，g。

### 1.3 实验原理

铅膏的脱硫转化是为了将铅膏中的硫酸铅转化为易于处理或者可低温分解的其他铅盐化合物<sup>[21]</sup>。用碳酸氢铵作脱硫剂就是将铅膏中的硫酸铅转化为易于处理的碳酸铅，反应后，硫以硫酸铵的形式进入溶液，不再参与之后脱硫铅膏的回收处理工艺。反应原理是：碳酸铅比硫酸铅更难溶，碳酸铅的溶度积 $K_{sp}$ 为 $7.4\times 10^{-14}$ ，硫酸铅的溶度积 $K_{sp}$ 为 $1.6\times 10^{-8}$ ，两者相差6个数量级，反应<sup>[22]</sup>很容易发生。主要的反应方程式见式(2)。



## 2 结果与讨论

### 2.1 搅拌速度对脱硫率的影响

在铅膏粒度为 $0.15\sim 0.25\text{ mm}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度为理论用量( $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、反应时间为 $30\text{ min}$ 、反应温度为室温( $20\text{ }^\circ\text{C}$ )条件下，考察了不同搅拌强度对 $\text{PbSO}_4$ 转化率的影响，结果如图1所示。可以看出， $\text{PbSO}_4$ 转化率随着搅拌速度的增大而提高，搅拌速度从 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $\text{PbSO}_4$ 转化率可以从 $70.5\%$ 提高到 $93.4\%$ 。增大搅拌速度，可减小液膜扩散层的厚度，加快 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 扩散到铅膏颗粒表面的速度。继续增大搅拌速度到 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $\text{PbSO}_4$ 转化率只增加了 $3\%$ 左右，说明反应的搅拌速度为 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，能基本消除外扩散对反应的影响，在后续实验中，将以此搅拌速度为标准。

根据湿法冶金动力学原理<sup>[23-24]</sup>，在固液多相反应中，若反应的控制步骤为外扩散控制，搅拌速度的增加通常能提高转化率 $40\%\sim 70\%$ 。由此可知，搅拌速度对本实验转化率的影响程度为 $20\%$ 左右，因此，可以证明外扩散不是本反应的控制步骤，本反应的转化速率取决于内扩散或化学反应速率。

### 2.2 温度对脱硫率的影响

在铅膏粒度为 $0.15\sim 0.25\text{ mm}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 $30\text{ min}$ 、搅拌速度为 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下，考察了不同反应温度对 $\text{PbSO}_4$ 转化率的影响，结果如图2所示。可以看出，反应温度对 $\text{PbSO}_4$ 转化率有一定的影响， $\text{PbSO}_4$ 的转化率随着温度的上升有一定程度的增加。在整个反应过程中，随着反应时间的延长， $\text{PbSO}_4$ 转化率在前期明显增大，在 $2\text{ min}$ 时，各温度的 $\text{PbSO}_4$ 转化率都超过 $60\%$ ， $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时甚至大于 $80\%$ ；继续延长反应时间，各温度下的 $\text{PbSO}_4$ 转化率开始缓慢上升并逐渐趋于平缓。在反应时间为 $30\text{ min}$ 、反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$

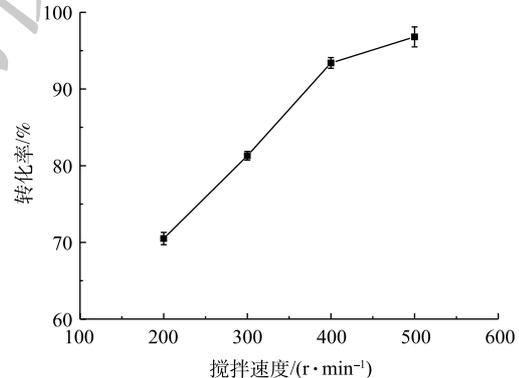


图1 搅拌速度对 $\text{PbSO}_4$ 转化率的影响

Fig. 1 Influence of mixing speed on  $\text{PbSO}_4$  conversion

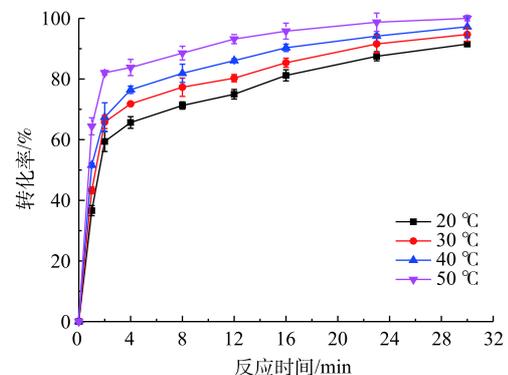


图2 温度对 $\text{PbSO}_4$ 转化率的影响

Fig. 2 Influence of temperature on  $\text{PbSO}_4$  conversion

时,  $\text{PbSO}_4$  转化率可达 99%。当反应的控制步骤为化学反应控制时, 增大反应温度可大幅提高转化速度<sup>[25]</sup>, 温度每升高 10 °C, 化学反应速率可提高数倍<sup>[26]</sup>。根据图 2 的实验结果, 虽然温度的升高对反应速率有影响, 但是并不显著。因此, 可以大致推断该反应不是化学反应控制, 其控制步骤可能是内扩散控制。

### 2.3 脱硫剂浓度对脱硫率的影响

在铅膏粒度为 0.15~0.25 mm、反应时间为 10 min、反应温度为 20 °C、搅拌速度为 400 r·min<sup>-1</sup> 的条件下, 考察了不同浓度的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  对  $\text{PbSO}_4$  转化率的影响, 结果如图 3 所示。可以看出, 在同一  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度下,  $\text{PbSO}_4$  转化率随反应时间的延长而增大。在反应开始后的 2 min 内,  $\text{PbSO}_4$  转化率迅速上升, 2 min 后, 上升幅度逐渐变缓。说明在反应前期反应速度较快, 在 2 min 之后, 反应速度减慢。 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度对  $\text{PbSO}_4$  转化率的影响较为明显,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度增大,  $\text{PbSO}_4$  转化率提高。反应 9 min,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度从 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 增加到 0.7 mol·L<sup>-1</sup>,  $\text{PbSO}_4$  转化率从 70% 上升到 89%。

### 2.4 反应动力学分析

$\text{PbSO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的反应是一个固液多相反应过程, 固态的  $\text{PbSO}_4$  在  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液中与之反应生成固态的  $\text{PbCO}_3$  和液态的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。反应首先在固体颗粒表面发生, 在反应过程中, 逐渐向固体颗粒内部收缩, 反应产物附着在固体颗粒表面并随着反应的进行逐渐增厚, 形成产物层, 而未反应核逐渐缩小。因此,  $\text{PbSO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的反应过程可用未反应核收缩模型<sup>[13,27]</sup> 来描述。具体反应过程经历 5 个步骤<sup>[28-29]</sup>: 1) 脱硫剂通过液相边界层向颗粒表面扩散(外扩散); 2) 脱硫剂通过产物层向颗粒内部继续扩散(内扩散); 3) 脱硫剂通过产物层后与颗粒发生化学反应; 4) 生成的不溶产物使产物层增厚, 可溶性产物通过产物层向外扩散(内扩散); 5) 生成的可溶性产物通过边界层扩散到溶液中(外扩散)。

未反应核收缩模型按照不同控制步骤可分为液膜外扩散控制、化学反应控制和内扩散控制。由 2.1 节实验结果可知, 本反应的反应速率不受外扩散控制, 其取决于化学反应或内扩散。如果反应过程为化学反应控制, 则反应动力学方程<sup>[30-32]</sup> 见式(3)。

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = K_C t \quad (3)$$

如果反应过程为内扩散控制, 则反应动力学方程<sup>[32-33]</sup> 见式(4)。

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = K_D t \quad (4)$$

式中:  $K_C$  为化学反应速率常数;  $K_D$  为扩散速率常数;  $x$  为转化率;  $t$  为反应时间, min。

根据 Arrhenius 公式, 温度  $T$  与反应速率常数  $k$  之间的关系见式(5)。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中:  $T$  为热力学温度, K;  $k$  为温度  $T$  时的反应速率常数;  $A$  为指前因子;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J·(mol·K)<sup>-1</sup>;  $E_a$  为表观活化能, kJ·mol<sup>-1</sup>。

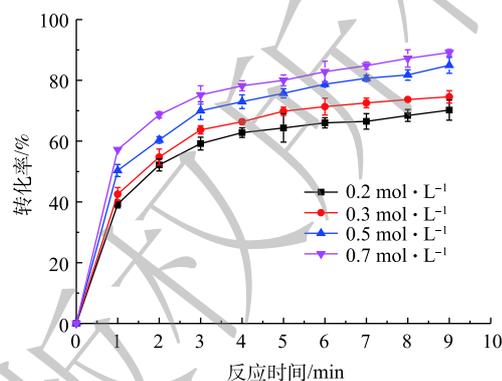


图 3  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度对  $\text{PbSO}_4$  转化率的影响  
Fig. 3 Influence of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  concentration on  $\text{PbSO}_4$  conversion

将图2中的反应时间 $t$ 及不同温度下与之对应的 $\text{PbSO}_4$ 转化率 $x$ 分别代入式(3)和式(4)进行拟合,结果如图4和图5所示。

对比图4、图5中的可决系数 $R^2$ 发现,不同温度下, $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ 与反应时间 $t$ 的线性关系要优于 $1-(1-x)^{1/3}$ 与 $t$ 的线性关系。因此,本研究体系中 $\text{PbSO}_4$ 与 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 的反应符合内扩散控制规律。

将图2中不同温度下 $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ 与时间 $t$ 的关系进行线性回归分析,所得的直线斜率即为对应温度下 $\text{PbSO}_4$ 的反应速率常数 $K$ 。将图4中不同温度下的直线斜率 $K$ 以 $\ln K$ 的形式对 $1/T$ 进行线性拟合,结果如图6所示。该直线方程为 $y=-1162.8x-1.35$ 。根据Arrhenius公式(式4),可求出反应的表观活化能 $E_a=9.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。化学反应控制的表观活化能应大于 $41.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而内扩散控制的表观活化能小,一般仅为 $4\sim 12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [32]。反应的表观活化能为 $4\sim 12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,这进一步证明了 $\text{PbSO}_4$ 与 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 的反应过程为内扩散控制过程。

将2.3节中不同 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度得到的 $\text{PbSO}_4$ 转化率分别带入式(3)和式(4)中进行拟合,结果如图7和图8所示。

比较图7和图8中的可决系数 $R^2$ 可知,不同 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度下, $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ 与反应时间 $t$ 的线性关系要优于 $1-(1-x)^{1/3}$ 与 $t$ 的线性关系。这验证了 $\text{PbSO}_4$ 与 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 的反应过程为内扩散控制过程[34-35]。此外,在低 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度下,拟合的线性偏离较大,而在高 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度下,有较好的线性拟合关系。推测可能是因为动力学是在假定 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度不变的前提下推导的,而 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度与反应的理论用量接近,随着反应的进行, $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 不断被消耗,浓度逐渐下降,从而导致了线性偏离。

用线性回归法求出图7中各直线的斜率即各浓度下的反应速率常数 $K$ ,如表1所示。随着 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度的增加,反应速率常数也在增大,说明反应速率加快。以 $\ln K$ 对 $\ln C$ ( $C$ 为 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 浓度)作图,结果如图9所示,线性回归得出直线的斜率=0.71,即反应的表观反应级数为0.71。

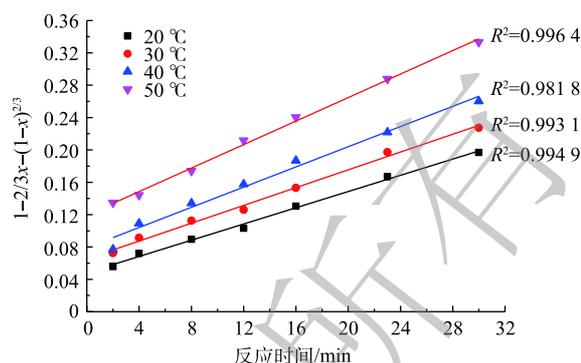


图4 不同温度下内扩散控制方程拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of internal diffusion control equation at different temperature

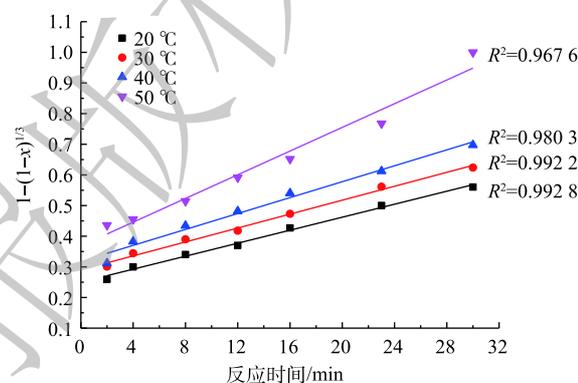


图5 不同温度下化学反应控制方程拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of chemical reaction control equation at different temperature

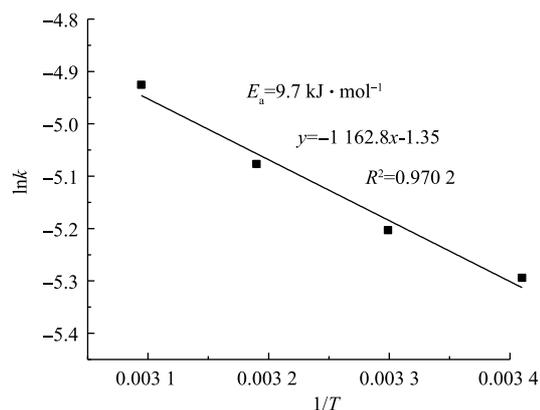


图6  $1/T$ 与 $\ln K$ 关系

Fig. 6 Relationship between  $1/T$  and  $\ln K$

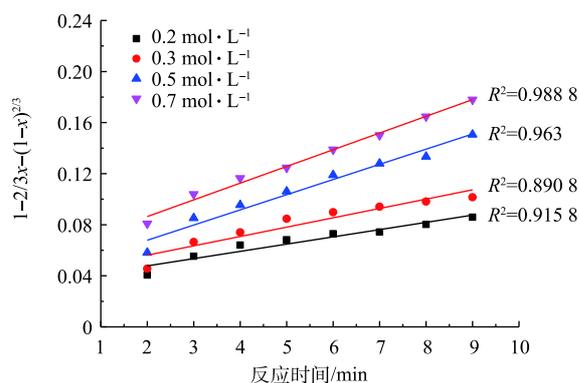


图 7 不同浓度下内扩散控制方程拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of internal diffusion control equation at different concentration

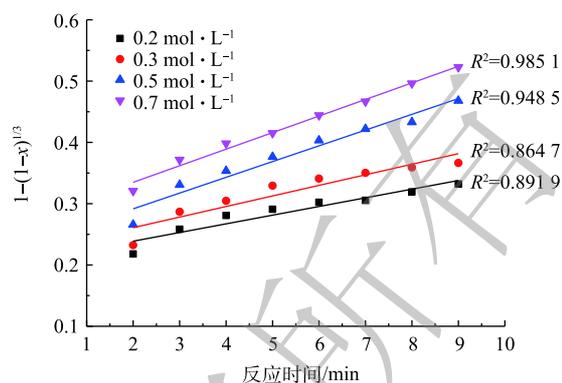


图 8 不同浓度下化学反应控制方程拟合图

Fig. 8 Fitting curve of chemical reaction control equation at different concentration

表 1 不同 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 浓度下 K 和 lnK

Table 1 K and lnK at different NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> concentrations

NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	反应速率常数K	lnK
0.2	0.005 68	-5.170 8
0.3	0.007 31	-4.918 5
0.5	0.011 89	-4.432 1
0.7	0.013 08	-4.336 7

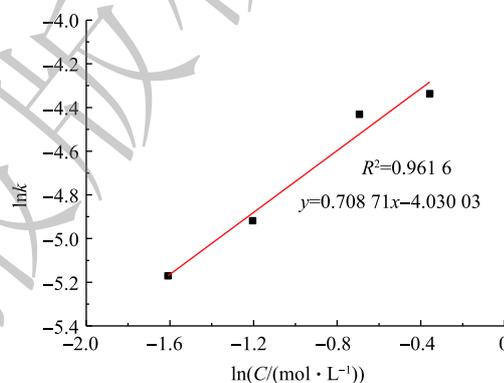


图 9 lnK 与 lnC 关系

Fig. 9 Relationship between lnK and lnC

### 3 结论

1) 在以 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 为脱硫剂对铅膏进行脱硫转化的反应过程中，反应温度、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 浓度和搅拌速度对 PbSO<sub>4</sub> 转化率均有影响。提高反应温度、增大 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 浓度和加快搅拌速度对提高 PbSO<sub>4</sub> 转化率均有一定的效果。

2) NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 与铅膏中 PbSO<sub>4</sub> 的反应过程符合固液多相反应的未反应核收缩模型，且反应受内扩散控制。在实验选取的条件范围内，其表观活化能为 9.7 kJ·mol<sup>-1</sup>，表观反应级数为 0.71。

3) 由于 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 与铅膏反应过程受内扩散控制，因此，在该反应体系中，单一通过提高反应温度或增加 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 浓度的途径来提高铅膏脱硫转化率及转化速率是有限的；而通过水力剪切、机械研磨、超声破碎等外力作用实现反应过程中反应颗粒的“表面更新”才是改善铅膏铵法预脱硫技术、提高铅膏脱硫转化率的关键。

### 参考文献

[1] 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.

[2] SUN Z, CAO H, 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.
- [3] 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.
- [4] ZHU X F, YANG J K, GAO L X, et al. Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 134-135: 47-53.
- [5] ZHANG J F, YI L, YANG L C, et al. A new predesulphurization process of damped lead battery paste with sodium carbonate based on a "surface update" concept[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 160: 123-128.
- [6] MA Y, ZHANG J F, 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.
- [7] ZHANG W, YANG J K, HU Y C, et al. Effect of pH on desulphurization of spent lead paste via hydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 83-89.
- [8] 何东升, 朱新锋, 刘建文, 等. 废铅酸蓄电池铅膏柠檬酸浸出动力学研究[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 623-626.
- [9] LYAKOV N K, ATANASOVA D A, VASSILEV V S, et al. Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 960-965.
- [10] GONG Y, DUTRIZAC J E, CHEN T T. The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media[J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 28(3): 399-421.
- [11] GONG Y, DUTRIZAC J E, CHEN T T. The reaction of anglesite (PbSO<sub>4</sub>) crystals with sodium carbonate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 31(3): 175-199.
- [12] 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.
- [13] 顾怡卿, 刘晓荣, 梁晓蓉, 等. 铅膏碳酸化脱硫转化工艺研究[J]. *应用技术学报*, 2008, 8(3): 169-173.
- [14] 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(6): 248-252.
- [15] 丁希楼, 谢伟. 铅膏硫酸盐转化为碳酸盐的实验研究[J]. *安徽化工*, 2011, 37(4): 41-46.
- [16] 俞小花, 杨大锦, 谢刚, 等. 含硫酸铅物料的碳酸盐转化试验研究[C]//中国有色金属学会. 2010年全国冶金物理化学学术会议专辑(上册), 2010: 457-461.
- [17] 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(7): 66-68.
- [18] 谢伟. 废铅酸蓄电池铅膏碳酸盐转化脱硫及还原过程研究[D]. 合肥: 安徽工业大学, 2011.
- [19] 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.
- [20] FERRACIN L C, CHACON-SANHUEZA A E, DAVOGLIO R A, et al. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 65(2): 137-144.
- [21] 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.

- [22] MA Y, QIU K. Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction[J]. *Waste Management*, 2015, 40: 151-156.
- [23] 齐美富, 郑园芳, 桂双林. 废铅酸蓄电池中铅膏氯盐体系浸取铅的动力学研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(6): 61-64.
- [24] 刘纯鹏. 铜的湿法冶金物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1991.
- [25] 李洪桂. 湿法冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
- [26] 傅献彩. 物理化学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [27] 周屈兰, 李娜, 赵钦新, 等. 液固反应微观-宏观关联模型及实验验证[J]. *工程热物理学报*, 2009, 30(7): 1163-1166.
- [28] 黄劲松. 碳酸铜矿中钴的选择性浸出实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [29] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987.
- [30] GOLPAYEGANI M H, ABDOLLAHZADEH A A. Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(12): 2704-2714.
- [31] 白静, 王建峰, 戴珏, 等. 废旧手机电路板酸性硫脲浸金过程动力学[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(3): 1400-1405.
- [32] 李洪桂. 浸出过程的理论基础及实践[J]. *稀有金属与硬质合金*, 1992(1): 32-36.
- [33] 贾楠楠, 王会刚, 郭敏, 等. 硫氧混合铅锌矿中锌的氧化氨浸动力学[J]. *北京科技大学学报*, 2017, 39(3): 377-382.
- [34] 张荣良, 唐淑贞, 余媛媛, 等. HCl-NaCl浸出铅铋合金氧化吹炼渣过程中铋的浸出动力学[J]. *过程工程学报*, 2006, 6(4): 544-547.
- [35] 贺山明, 王吉坤, 阎江峰, 等. 高硅氧化铅锌矿加压酸浸中锌的浸出动力学[J]. *中国有色冶金*, 2011, 40(1): 63-66.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Kinetic analysis of pre-desulfurization process with ammonium bicarbonate method from lead paste in waste lead-acid batteries

ZOU Weizhao, HUANG Yan\*, ZHANG Junfeng, LI Wenhao

School of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

\*Corresponding author, E-mail: xtuhy@163.com

**Abstract** In this study, the lead paste in waste lead-acid batteries was taken as a research object and the experiments on desulfurization and conversion with ammonium bicarbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) were conducted. The effects of the stirring speed, reaction temperature and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  concentration on  $\text{PbSO}_4$  conversion rate in lead paste were investigated. In addition, the reaction kinetics was analyzed by the shrinking core model of liquid-solid multiphase reaction, and the apparent activation energy and reaction order were calculated. The results showed that within the selected conditions, the desulfurization rate and conversion of lead paste could be promoted by increasing the reaction temperature, the concentration of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , and the stirring speed. Moreover, the apparent activation energy and reaction order were  $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and 0.71, respectively, and the whole process was controlled by the internal diffusion step. This study provided some references for the high efficient and low consumption application of pre-desulfurization technology with  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  from lead paste.

**Keywords** lead paste; ammonium bicarbonate; pre-desulfurization; kinetics analysis