

# 基于“储反分离”的废铅酸蓄电池铅膏碳酸氢铵脱硫新方法研究

黄妍, 邹伟钊, 麻洋, 朱洪, 张俊丰, 曹靖

(湘潭大学环境与资源学院, 湖南湘潭 411105)

[摘要] 铅膏预脱硫是再生铅行业清洁生产技术的核心环节, 现有碳酸钠脱硫工艺存在原料钠碱贵而产物硫酸钠价格较低的问题, 使得铅膏脱硫环节经济效益差, 严重阻碍该清洁工艺的推行。本文针对碳酸氢铵脱硫过程传质受阻和反应体系体积膨胀的两大难题, 基于铅膏浆液“储存与反应分离”脱硫新思路, 研制了同时具备液气分离和表面破壳双重作用的铵法脱硫新装置, 优化了储浆罐流场和强制脱硫部件结构, 考察了反应条件对脱硫效果的影响。试验结果表明, 相较传统机械搅拌装置, 储反分离与柔性粒子辅助铵法脱硫新装置的浆液体积膨胀率大幅减小, 传质速率大幅提升, 在铅膏浆液浓度高达40%~60%条件下, 反应60 min, 铅膏硫含量稳定低于0.5%, 能很好适应铵法铅膏脱硫工业应用需求。以碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )作脱硫剂有望大幅提高铅膏脱硫的经济效益, 具有良好的应用前景。

[关键词] 碳酸氢铵; 铅膏; 脱硫; 储反分离; 柔性粒子; 储浆罐; 传质; 体积膨胀

[中图分类号] TF812; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0024-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.003

铅膏是废铅酸蓄电池资源回收行业的主要含铅物料, 行业清洁生产政策推荐“预脱硫-低温熔炼”工艺对其进行铅资源回收。铅膏预脱硫是指采用碳酸盐等将铅膏中的硫酸铅转化为碳酸铅, 再进行熔炼, 可以降低熔炼温度, 减少烟气中二氧化硫和铅尘等的产生<sup>[1-2]</sup>。国外铅膏预脱硫普遍采用碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )为脱硫剂, 采用搅拌釜式反应器, 运行良好<sup>[3-6]</sup>; 我国由于废铅膏成分复杂, 均一性太差, 搅拌釜式反应器无法满足工业生产要求。张俊丰等<sup>[7-8]</sup>研发了表面强制即时更新的铅膏强制脱硫反应技术和装备, 提高了反应过程的传质速率, 打破了脱硫反应慢的瓶颈, 在行业内实现了较多应用。但

我国原料钠碱“贵”且副产物硫酸钠“贱”的现实长期存在, 导致 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 铅膏脱硫环节经济效益差, 严重阻碍了铅膏预脱硫工艺的推行。

碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )是我国特有的常见农肥, 价格低廉, 且副产物硫酸铵价格较高, 以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 作脱硫剂有望大幅提高铅膏脱硫的经济效益, 具有良好的应用前景<sup>[9-12]</sup>。国内多名研究者对碳酸氢铵铅膏脱硫开展了探索研究, 主要集中在不同碳酸盐对铅膏脱硫转化的影响以及反应条件的优化上。

本文提出了铅膏浆液“存储与反应分离”的脱硫新模式, 并研制了同时具备液气分离和表面破壳双重作用的配套储反分离装置。该技术是铅膏高效铵法脱硫的基础性保障, 能同步解决脱硫过程传质阻碍和反应体系体积膨胀2个关键问题。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料与试剂

试验用废铅膏由骆驼集团某公司提供的废旧铅酸蓄电池经破碎分选所得, 碳酸氢铵为农用级。铅膏化学成分分析结果如表1所示。

[收稿日期] 2022-07-28

[作者简介] 黄妍(1975—), 女, 湖南常德人, 教授, 研究方向为大气污染控制工程。

[基金项目] 湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大科技成果转化项目“废铅锂储能设备处置及资源化利用技术研发与产业化”(2019GK4027); 湖南省重点研发项目“铅膏铵法预脱硫技术装备研发及产业化”(2017SK2323)。

[引用格式] 黄妍, 邹伟钊, 麻洋, 等. 基于“储反分离”的废铅酸蓄电池铅膏碳酸氢铵脱硫新方法研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 24-31.

表1 铅膏样品化学成分(质量百分比)

样品编号	PbSO <sub>4</sub>	PbO <sub>2</sub>	PbO	Pb	其他
1#	60.8	21.9	11.3	3.2	2.8
2#	58.2	21.5	13.0	3.8	3.5
3#	62.5	20.6	11.6	3.4	1.9

## 1.2 试验装置与流程

基于铅膏浆液“存储与反应分离”的脱硫新模式和“颗粒自碰撞与柔性粒子辅助”的表面更新强化新机制,配套“承压弛放液气分离”结构<sup>[13]</sup>,设计储反分离的铅膏铵法高效脱硫装置,如图1所示。

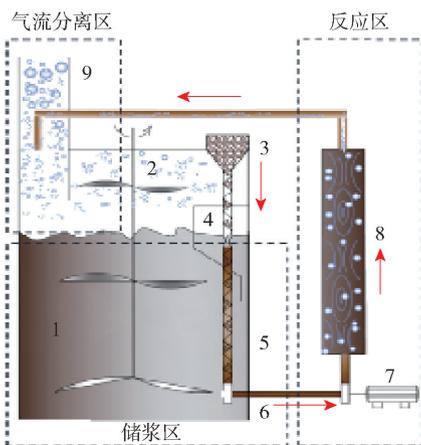


图1 储反分离的铅膏铵法高效脱硫装置

Fig. 1 Ammonium bicarbonate desulfurization apparatus for waste lead paste based on “storage and reaction separation”

1—储浆罐; 2—搅拌桨; 3—NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>投料仓; 4—浆液取水区; 5—下料螺旋; 6—铵浆混合器; 7—循环泵; 8—强制脱硫反应器; 9—CO<sub>2</sub>升气筒

采用“存储与反应分离”模式,设置储浆罐和脱硫反应器以分别实现“浆液均化”和“表面更新”。储浆罐规格为Φ290 mm×400 mm,罐内壁对称设置4块挡板,每个挡板宽为24 mm。储浆罐内设置搅拌桨,储浆罐的中上部设置浆液取水区,浆液取水区的下底为斜面,底部靠近储浆罐壁处留孔,设置液相回流管,用于沉降下来的铅膏浓相回流至储浆罐继续参加反应。储浆罐内上、下部分别设置投料仓和铵浆混合器,投料仓和铵浆混合器通过下料螺旋连接,铵浆混合器通过循环泵与脱硫反应器连接,脱硫

反应器同时还连接储浆罐上部设置的CO<sub>2</sub>升气筒。

铅膏配制成浆液,储存在储浆罐中,脱硫剂干料由投料仓分批投加,再通过下料螺旋匀速输送至浆液取水区,利用铅膏浆液中的清液进行溶解;溶解后的脱硫剂与铅膏浆液再经铵浆混合器混合,泵入脱硫反应器进行脱硫反应;反应完成后的混合浆液经CO<sub>2</sub>升气管实现CO<sub>2</sub>与浆液的分离,CO<sub>2</sub>在升气管出口处富集再利用,浆液返回搅拌罐中继续参与反应,直至储浆罐内铅膏含硫率达标,关闭循环泵和搅拌桨。

脱硫反应器采用文丘里管式反应器,每个文丘里管式反应器长为1 m,管直径为30 mm,喉管处直径为10 mm,内部由5根文丘里管串联而成。利用文丘里节流效应,使铅膏浆液中铅膏颗粒和反应释放的二氧化碳柔性粒子充分接触、碰撞和研磨,实现脱硫产物壳层即时破坏和反应颗粒表面更新。二氧化碳在反应器内承压减容,脱离反应器后弛放与浆液分离,防止反应体系体积膨胀的同时保证高效脱硫。

## 1.3 铵法铅膏脱硫反应机制

有研究表明<sup>[14]</sup>,以NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>作脱硫剂进行铅膏脱硫,在一定条件下,脱硫率可达90%以上,略低于Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,具备工业应用的潜力;反应会释放一定量CO<sub>2</sub>气体,造成浆液体积膨胀,甚至溢流;提高温度、增大NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>初始浓度和增大液固比均对脱硫有利,尤以液固比影响最大。在这些研究基础上,本课题组前期对NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>铅膏脱硫过程开展了深入的动力学分析<sup>[15]</sup>,一方面发现,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<sup>[16]</sup>,且反应生成的PbCO<sub>3</sub>会覆盖在形成的壳层<sup>[17]</sup>,如图2所示,阻碍NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>和PbSO<sub>4</sub>的接触,反应主要受内扩散控制,加速反应需对PbSO<sub>4</sub>表面即时更新;另一方面也指出,在传统搅拌釜式反应器体系中,强化搅拌形成的水剪切力易消减,无法满足“表面更新”所需强度,单一通过提高反应温度、增加NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>浓度或提高液固比的途径来提升铅膏脱硫转化率及转化速率是有限的且不经济的,也难以克服浆液系统膨胀问题<sup>[18-19]</sup>。因此迫切需要针对以上问题,突破搅拌釜式反应器固有模式,研发碳酸氢铵铅膏脱硫新型反应装置。

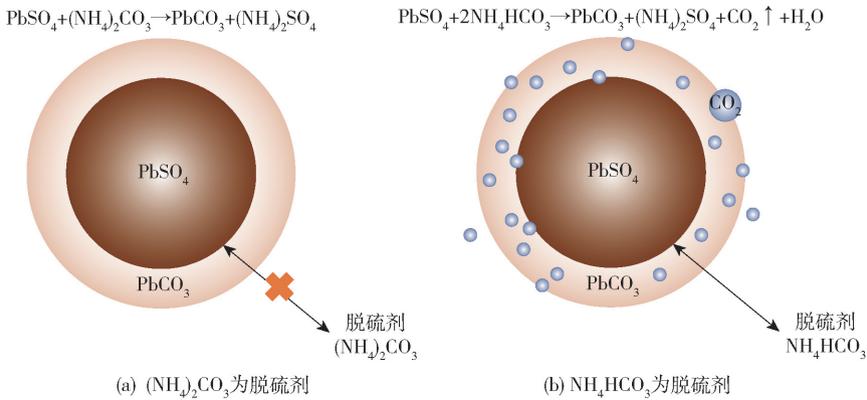


图2 铵法铅膏脱硫反应机制

Fig. 2 Ammonium bicarbonate desulfurization mechanism for waste lead paste

#### 1.4 试验测试分析方法

原始铅膏中硫酸铅含量(质量含量,以S计,下同)通常为5%~6%,随着脱硫过程中 $\text{PbSO}_4$ 逐步转化为 $\text{PbCO}_3$ ,铅膏中 $\text{PbSO}_4$ 含量不断降低,工业应用上一般要求脱硫后的铅膏硫含量低于0.5%。因此,脱硫试验性能评价采用铅膏硫酸铅含量的指标进行衡量,通过测定反应过程溶液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度,计算硫转化率和铅膏硫含量来分析反应的脱硫效果。

1) 硫转化率测定。将干燥后的铅膏用球磨机研磨,筛选60~100目<sup>①</sup>的铅膏颗粒用于本试验。首先关闭阀门,向搅拌容器中加入一定量的铅膏和水,开启机械搅拌器,调节转速至设定值并搅拌10~20 min。打开阀门,铅膏浆液在装置中开始循环。待浆液流量稳定后从脱硫剂投加仓处少量多次地加入一定量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,同时将搅拌速度调至定值,脱硫反应开始。同时,用计时器开始计时,每到设定的时间点用移液枪取样,采用离子色谱法检测溶液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度,仪器为皖仪公司的离子色谱仪,型号为IC-6000,并根据式(1)计算 $\text{PbSO}_4$ 的转化率。

$$\omega = \frac{\rho V f}{1000M} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\omega$ 为反应后 $\text{PbSO}_4$ 转化率,%; $\rho$ 为离子色谱法检测的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度,mg/L; $V$ 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 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量,g。

2) 含硫率测定。根据式(2)计算含硫率。

$$S = \frac{M_1 m_1 (1 - \omega)}{M_2 (m - m_2 \omega + m_3)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $S$ 为反应后铅膏含硫率,%; $m$ 为反应铅膏的总质量,g; $m_1$ 为初始铅膏中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量,g; $m_2$ 为初始铅膏中 $\text{PbSO}_4$ 的总质量,g; $m_3$ 为反应生成物 $\text{PbCO}_3$ 的质量,g; $M_1$ 为S的相对原子质量32; $M_2$ 为 $\text{SO}_4^{2-}$ 的相对分子质量96。

#### 1.5 储浆罐流场模拟优化方法

采用CFD软件对试验反应装置中储浆罐的模型及设计参数进行数值模拟,分别从搅拌速度和挡板2个方面对搅拌系统进行优化。考察不同搅拌速度对流场分布情况的影响,确定最佳工况;同时还对设置挡板后的搅拌罐内流场进行研究,考察挡板对流体的影响,为挡板的设置提供理论依据。

计算模型按照中试装置中的搅拌系统建立,结构如图3(a)所示。搅拌罐直径 $D=28$  cm,罐底为平底,液位高 $h=16$  cm,罐壁均匀装有4块长方形挡板,挡板宽度 $w=D/12$ 。介质为铅膏浆液,浆液密度为 $1.6 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,黏度为 $1.097 \times 10^{-3}$  Pa·s,固体颗粒密度为 $7 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,固体质量分数为60%。搅拌桨型号为单层两叶片PBT桨,桨叶安放角为45°,直径 $d=18$  cm,宽度 $z=1$  cm,搅拌器离罐底高度 $l=1.5$  cm,转速 $n=200 \sim 400$  r/min。网格划分采用非结构化网格,如图3(b)所示。将搅拌桨所在区域定义为动区域,其他区域定义为静区域。为提高计算精度,对搅拌桨、挡板等区域进行网格加密,并进行无关性检验,确定最优网格数为402 757。

将模型的自由液面设为对称边界条件,计算域

<sup>①</sup> 60~100目等于粒径245~165 μm。

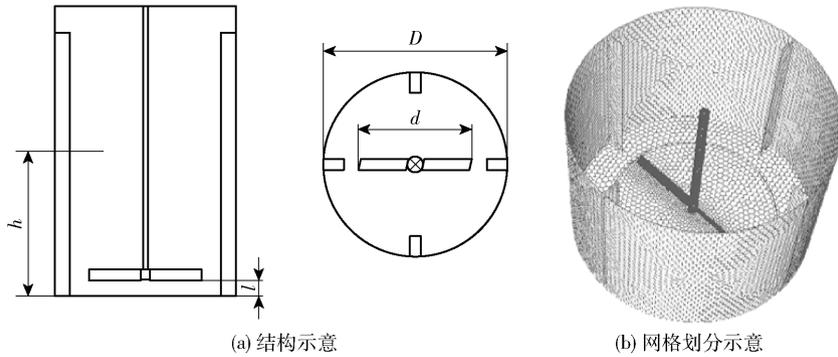


图3 搅拌储浆罐

Fig. 3 Stirring slurry-storage tank

边界处2个平面设为周期性边界条件。搅拌器为旋转壁面条件,搅拌罐壁面设为静止壁面条件。使用Fluent 19. R3软件进行计算,用多重参考系法处理桨叶的动态区与罐壁的静止区。多相流模型采用Euler-Euler模型,湍流模型采用 $k-\varepsilon$ 模型,压力速度耦合采用SEMPLE算法,一阶迎风差格式。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 储浆罐模拟与优化

#### 2.1.1 搅拌速度对流场分布的影响

储浆罐物料混合通常采用机械搅拌,搅拌速度对罐内物料均匀性有一定影响,因此对搅拌速度分别为200 r/min、300 r/min、400 r/min条件下的搅拌体系流场分布进行模拟分析,得到不同搅拌速度垂直方向的固相体积分布云图,如图4所示。由图4可以看出,当搅拌速度设置为200 r/min时,由于搅拌罐边缘的流场速度较小,此处的固体颗粒没有充足的动力保持悬浮,导致固体颗粒在罐底出现沉积以及罐内上部区域的固相颗粒浓度较低的现象。当搅拌速度设置为300 r/min时,固相的悬浮均匀度有明显改善,底部沉积量减少,罐内上部区域的固相颗

粒浓度分布更为均匀。搅拌速度提高到400 r/min时,固相的悬浮均匀度只是略有改善。以上结果表明,搅拌速度为300 r/min及以上时,铅膏浆液即可混合均匀。

#### 2.1.2 挡板对流场的影响

为考察挡板的加入对搅拌体系流场分布的影响,对不设挡板的搅拌罐和均匀设置4块挡板的搅拌罐进行模拟分析,搅拌速度均设置为300 r/min。

图5为2种不同结构的固体体积分数云图。可以看出,未设挡板时,由于罐底处于低湍流区域,且罐内切向速度较大使流体产生漩涡,导致罐底和罐壁处有固相颗粒沉积。而增加挡板后,罐内固相颗粒在轴向的分布更加均匀,罐底无固相颗粒沉积,表明增设挡板可有效促进固相颗粒悬浮,强化浆液混合。

### 2.2 强制脱硫反应器的优化

#### 2.2.1 文丘里管喉管流速对脱硫性能的影响

在储反分离铅膏脱硫装置中,脱硫反应主要发生在文丘里管式反应器,依靠文丘里节流效应强化反应进行。而文丘里管喉口流速是文丘里管式反应

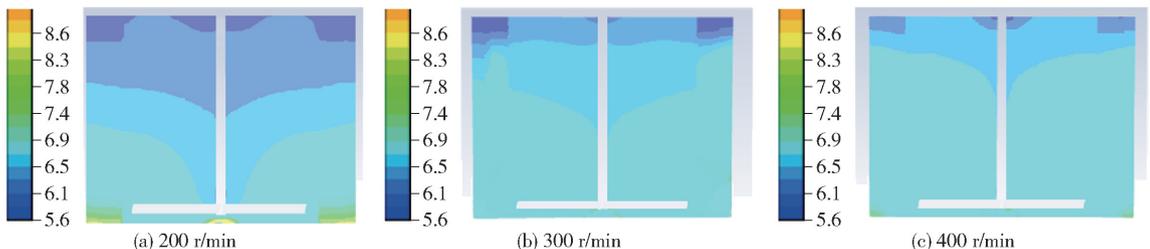


图4 不同搅拌速度作用下流场固相体积分布云图

Fig. 4 Solid phase volume distribution cloud chart of flow field under different stirring speeds

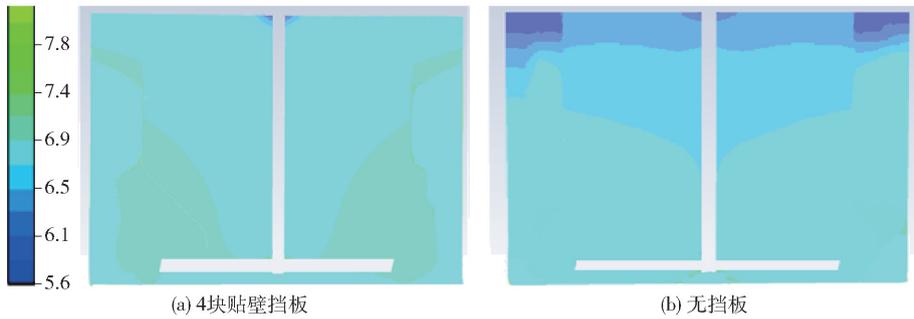


图5 不同结构的搅拌罐内流场固相体积分布云图

Fig. 5 Solid phase volume distribution cloud chart of flow field in stirring tank under different structures

器能否发挥作用的重要因素,当流速较低时,文丘里效应不能发挥很好的效果,但流速过高,又可能造成阻力过大。因此,考察确定文丘里管喉管流速对脱硫性能的影响十分必要。

在反应温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、C/S 物质的量比(以下简称 C/S 比)2:1、反应时间 60 min、矿浆浓度 40%、搅拌速度为 300 r/min 的条件下,串联两级文丘里管式反应器,文丘里喉管流速分别取 1.5 m/s、2.0 m/s、2.5 m/s,考察铅膏硫含量随时间的变化及装置压损的变化情况,结果如图 6 所示。

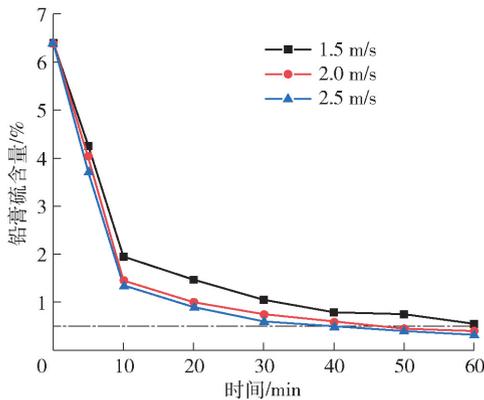


图6 文丘里管喉口流速对脱硫性能及压损的影响

Fig. 6 Effect of Venturi tube throat velocity on desulfurization performance and pressure loss

由图中可以看出,当喉管流速为 1.5 m/s 时,反应 60 min 后铅膏硫含量为 0.57%,不能达到脱硫要求;喉管流速为 2.0 m/s 时,反应 50 min 后铅膏硫含量即可达到 0.4%;而喉管流速继续增加到 2.5 m/s 时,脱硫性能进一步提高。这是因为喉管流速越大,节流效应越显著,铅膏颗粒的自身碰撞和与  $\text{CO}_2$  柔性粒子的碰撞也越剧烈,更有利于包裹在铅膏表面

的碳酸铅脱落,脱硫效果也进一步提高。但同时,随着喉管流速的增大,装置的水头损失也急剧增加,在文丘里喉管流速分别取 1.5 m/s、2.0 m/s、2.5 m/s 时,水头损失分别为 1 750 Pa、3 980 Pa、6 700 Pa。因此,文丘里喉管流速宜控制在 2.0 m/s 左右。

### 2.2.2 文丘里串联级数对脱硫性能的影响

在反应温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、C/S 比 2:1、反应时间 60 min、矿浆浓度 40%、搅拌速度 300 r/min、文丘里喉管流速 2.0 m/s 的条件下,考察单独搅拌釜、串联一级文丘里和串联两级文丘里管式反应器的脱硫性能,结果如图 7 所示。

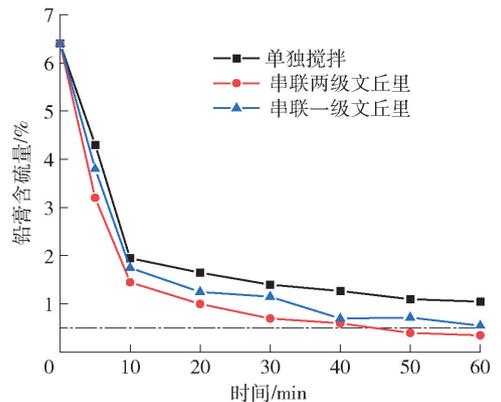


图7 文丘里串联级数对脱硫性能的影响

Fig. 7 Effect of Venturi Series on desulfurization performance

由图 7 可以看出,文丘里管式反应器对脱硫性能有显著提升。单独搅拌反应且不串联文丘里管式反应器时,反应 60 min 后铅膏硫含量为 1.02%;串联一级文丘里管式反应器时,反应 60 min 后铅膏硫含量为 0.59%;串联两级文丘里管式反应器时,反应 50 min 后铅膏硫含量即可低于 0.5%,反应 60 min 后铅膏的最终硫含量为 0.4%。结果表明,文丘里

强制脱硫部件作为反应器,能很好实现即时快速表面更新,从而提高传质速率,提升脱硫性能。

## 2.3 脱硫工艺参数优化

### 2.3.1 碳酸氢铵投加量(C/S比)对脱硫性能的影响

在反应温度 20 ℃、反应时间 60 min、矿浆浓度 40%、搅拌速度 300 r/min、文丘里喉管流速 2.0 m/s、串联两级文丘里管式反应器的条件下,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  投加量以 C/S 比表示,考察了 C/S 比分别为 2.0:1、2.1:1、2.2:1、2.4:1 时的脱硫性能,结果如图 8 所示。

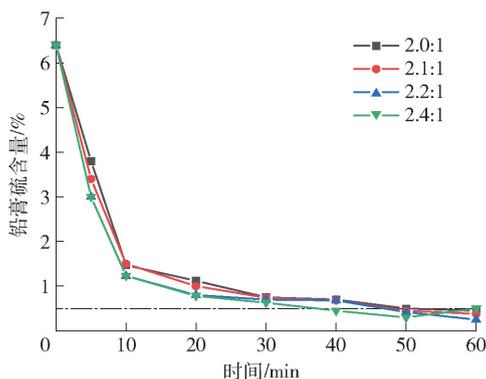


图 8 C/S 比对反应效果的影响

Fig. 8 Effect of C/S ratio on reaction effect

由图 8 可看出,随着 C/S 比的增加,脱硫反应后铅膏的最终含硫率变化幅度较小,但总体上有一定的减少。C/S 比为 2.0:1 时,反应 60 min 后铅膏的含硫率为 0.4%,而当 C/S 比增大到 2.4:1 时,反应 40 min 后铅膏的含硫率就能达到 0.45%,反应 60 min 后最低达到 0.26%。结果表明,增加  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的投加量,增大  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  在溶液中与铅膏颗粒接触的概率,可以使脱硫反应速度加快、脱硫性能提升。考虑到继续增大  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  投加量对脱硫效果影响不大以及原料成本等问题,脱硫工艺的 C/S 比控制在 2.0:1 为宜。

### 2.3.2 矿浆质量浓度对脱硫性能的影响

在反应温度 20 ℃、反应时间 60 min、C/S 比 2.0:1、搅拌速度 300 r/min、文丘里喉管流速 2.0 m/s、串联两级文丘里管式反应器的条件下,考察矿浆质量浓度分别为 30%、40%、50%、60% 时的脱硫性能,结果如图 9 所示。

从图 9 可看出,随着矿浆质量浓度的增大,铅膏脱硫反应的效果有所减弱。但总体来说,在矿浆质量浓度为 30%~60% 范围内,反应 60 min 后铅膏含

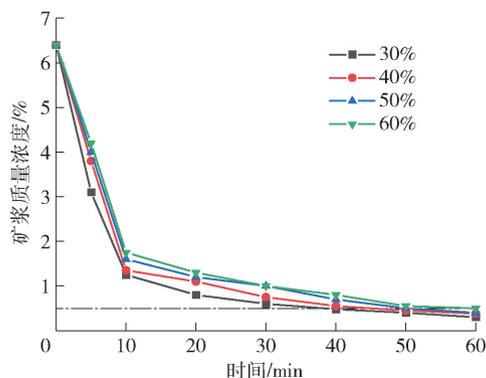


图 9 不同矿浆质量浓度对脱硫性能的影响

Fig. 9 Effect of different ore slurry concentration on desulfurization performance

硫率均在 0.5% 以下。表明该反应系统能很好适应 30%~60% 的矿浆浓度变化,具有良好的工业应用前景。

## 2.4 不同装置中浆液体积膨胀率随时间的变化

铵法脱硫反应会产生一定量  $\text{CO}_2$ ,造成浆液体积膨胀,甚至溢流。为考察储反分离装置的消泡性能,设置了 1 组对比试验。在反应温度 20 ℃、C/S 比 2.0:1、搅拌速度 300 r/min 条件下,设定单独搅拌釜和储反分离装置的储浆罐中初始液位高度均为 20 cm(新装置中初始液位是指未投料反应但循环起来的液位),2 组反应过程中均实时监测记录罐内泡沫浆液的液位高度,考察 2 种装置在不同矿浆浓度下的起泡性能,结果如图 10 所示。以最大起泡高度  $H_m$  来衡量起泡性能,其定义见式(3)。

$$H_m = M - I \quad (3)$$

式中: $I$  为初始液面高度,cm; $M$  为反应过程中的最大泡沫高度,cm;

从试验结果可以看到,单独搅拌釜的浆液在反应过程中体积膨胀率大,尤其是在矿浆质量浓度较高时,最大起泡高度近 16 cm,膨胀了约 80%,而储反分离装置进行铅膏铵法脱硫,浆液起泡高度得到了大幅降低,基本维持在 1~2 cm,对罐容的影响可忽略不计。表明在矿浆质量浓度 30%~60% 的工业应用范围内,新装置均能有效解决系统发泡膨胀问题,同时规避了消泡剂的使用对后期产物纯度造成不良影响的风险。

## 2.5 经济性分析

目前,众多学者在专注于工艺研究的同时,更加重视工艺及产品的经济性。据市场调查,传统搅拌

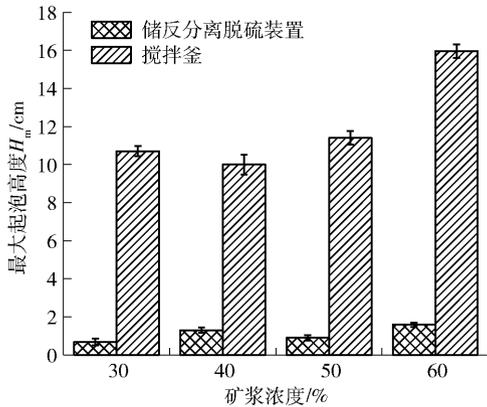


图 10 不同装置中浆液最大起泡高度随矿浆浓度的变化

Fig. 10 Variation of maximum bubble height of slurry with slurry concentration in different equipments

釜式反应器体系所使用的脱硫剂碳酸钠的市场价格为 428 美元/t 左右,产物硫酸钠的市场价为 300 美元/t 左右。而碳酸氢铵铅膏脱硫新型反应装置所使用的脱硫剂碳酸氢铵的市场价为 380 美元/t 左右,其产物硫酸铵的市场价为 500 美元/t 左右。相比传统搅拌釜式反应器,碳酸氢铵铅膏脱硫新型反应装置体系具有更高的投入产出比,拥有更高的经济性,更加适用于工业应用。

### 3 结论与展望

1) 储反分离脱硫装置主要由储浆罐和文丘里强制脱硫反应器组成。本文开展了对储浆罐的流场模拟优化和强制脱硫反应器的结构优化,结果表明,搅拌速度为 300 r/min 和罐内加设挡板有利于浆液混合,文丘里喉管流速以 2.0 m/s 为宜;串联两级文丘里管的脱硫装置与单独搅拌釜相比,脱硫性能大幅提升,反应 50 min 即可实现铅膏硫含量低于 0.5%。

2) 浆液浓度、碳酸氢铵投加量等工艺参数对脱硫性能有一定影响,但影响不大,反应 60 min 能使铅膏硫含量低于 0.5%,达到工业生产要求,综合考虑,脱硫工艺的 C/S 比控制在 2.0:1 为宜。同时,储反分离装置中浆液发泡膨胀问题基本消除,提高了生产强度,并规避了使用消泡剂对后期产物纯度造成不良影响的风险。

3) 本文研制的储反分离与柔性粒子辅助铵法

脱硫装置能有效解决铵法脱硫过程传质阻碍和反应体系体积膨胀的两大难题,在矿浆质量浓度 30% ~ 60% 范围内均能实现铅膏的高效脱硫,且该装置具有优异的经济性,具有良好的工业应用前景。

#### [参考文献]

- [1] TIAN Xi, WU Yufeng, QU Shen, 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 Zhi, CAO Hongbin, ZHANG Xihua, 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] 许文林, 聂文, 王雅琼. 废铅蓄电池铅资源化回收利用新工艺[J]. 电池工业, 2016, 20(1): 30 - 38.
- [4] XU Wenlin, NIE Wen, WANG Yaqing. Lead recycling or recovery from waste lead storage batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2016, 20(1): 30 - 38.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 张俊丰, 易亮, 曹靖. 一种基于节流自碰撞的铅膏脱硫方法: CN201510841686.1[P]. 2015-11-28.
- [11] ZHANG Junfeng, YI Liang, CAO Jing. A lead paste desulfurization method based on throttling self collision: CN201510841686.1[P]. 2015-11-28.
- [12] 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.
- [13] MA Yunjian, QIU Keqiang. 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.
- [14] 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.
- [15] LIU Wenke, Qin Qingwei, LI Dengqi, et al. Desulfurization

- from lead paste of spent lead-acid battery using  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(1): 52 – 55.
- [12] 张俊丰,刘磊,曹靖,等.一种以碳酸氢铵为脱硫剂的铅膏脱硫方法:CN106521180A[P].2017-03-22.  
ZHANG Junfeng, LIU Lei, CAO Jing, et al. A lead paste desulfurization method using ammonium bicarbonate as desulfurizer; CN106521180A[P].2017-03-22.
- [13] 黄妍,麻洋,张俊丰,等.一种铅膏碳酸氢铵脱硫方法和装置:CN201811242176.2[P].2018-10-24.  
HUANG Yan, MA Yang, ZHANG Junfeng, et al. A lead paste ammonium bicarbonate desulfurization method and device; CN201811242176.2[P].2018-10-24.
- [14] 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.  
GU Yiqing, LIU Xiaorong, LIANG Xiaorong, et al. Desulfurization of lead paste through being transformed into carbonate[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology, 2008, 8(3):169 – 173.
- [15] 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.
- [16] 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, 2019, 38: 263 – 270.
- [17] 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.  
DING Xilou, XIE Wei. Experimental study on the conversion of lead paste sulphate into carbonate[J]. Anhui Chemical Industry, 2011, 37(4):41 – 46.
- [18] 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.  
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(6): 248 – 252.
- [19] 张艳,冯晓建,付国权.铅酸电池中碳酸盐与铅膏脱硫转化的关系[J].电源技术,2018,42(4):548–550.  
ZHANG Yan, FENG Xiaojian, FU Guoquan. Desulfurization conversion relationship between carbonate with lead paste in lead-acid battery [J]. Chinese Journal of Power Source, 2018, 42(4):548 – 550.

## Research of ammonium bicarbonate desulfurization for waste lead paste in lead-acid batteries based on “storage and reaction separation”

HUANG Yan, ZOU Weizhao, MA Yang, ZHU Hong, ZHANG Junfeng, CAO Jing

(College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** Pre-desulfurization of lead paste is the key process of clean production technology in recycled lead industry. Due to high price of raw material sodium carbonate and low price of the product sodium sulfate, the economic benefit of the existing sodium carbonate desulfurization of lead paste is poor, hindering the development of the clean process. For the problems of mass transfer hindrance and volume expansion of the reaction system, a new ammonium bicarbonate desulfurization device with liquid-gas separation and surface shell breaking has been designed and investigated based on the “storage and reaction separation”. The flow field of the slurry storage tank and the structure of forced desulfurization components were optimized, and the influence of reaction conditions on desulfurization efficiency was investigated. The results showed that the slurry volume expansion rate of the new device with flexible particle and “storage and reaction separation” was significantly reduced, and the mass transfer rate was greatly increased by comparing with the traditional device; the sulfur content of lead paste was kept to be lower than 0.5% after the reaction for 60 min under the high concentration of lead paste slurry (40% ~ 60%), which could well meet the demand of industrial application of ammonium desulfurization of lead paste. Ammonium bicarbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) is expected as a new desulfurizer to greatly improve the economic benefit of lead paste desulfurization.

**Key words:** ammonium bicarbonate; lead paste; desulfurization; storage and reaction separation, flexible particle; slurry storage tank; mass transfer; volume expansion