

分析测试

甲基磺酸湿法回收废铅酸蓄电池过程中铜杂质含量分析方法研究

熊颖, 谭力玮, 孙艳芝*, 潘军青, 陈咏梅

(北京化工大学新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室, 北京 100029)

摘要:使用火焰原子吸收分光光度法, 考察了酸基体、铅基体以及其他杂质存在对铜含量测定的影响。首次发现, 采用过氧化氢催化加热预处理可同时消除体系中甲基磺酸以及铅离子基体对测定铜含量的干扰。研究表明, 该分析方法铜的检出限为 0.01 mg/L, 铜的回收率为 97.4%~101.7%, 相对标准偏差(RSD, $n=7$) 小于 1.5%。

关键词:火焰原子吸收光谱法; 甲基磺酸; 铅酸蓄电池; 铜; 回收铅

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0263-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.048

Research on method for analyzing copper impurity content in process of recovering spent lead-acid battery with methylsulfonic acid wet method

XIONG Ying, TAN Li-wei, SUN Yan-zhi*, PAN Jun-qing, CHEN Yong-mei

(National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals Assessment and Accident Analysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Flame atomic absorption spectrophotometry is utilized to investigate the effects of acid, lead and other impurities on the determination of copper. It is found for the first time that the interference of methylsulfonic acid and lead in the system can be simultaneously eliminated by employing hydrogen peroxide catalysis and heating pretreatment. The results show that the detection limit of copper is $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the recovery of copper is 97.4%–101.7%, and the relative standard deviation (RSD, $n=7$) is less than 1.5%.

Key words: flame atomic absorption spectrometry; methylsulfonic acid; lead-acid battery; copper; lead recovery

废铅酸蓄电池的回收一直是研究的热点, 电解回收金属铅是湿法回收废铅膏的主要方法之一。在早期的电解工艺中, 粗铅被直接作为阳极进行电解, 同时通过阴极还原得到精铅^[1]。Dai 等^[2]对该过程进行了详细的研究。Exposito 等^[3]使用氢扩散电极在氟硼酸电解液中进行电解回收铅, 并将电解能耗降低了约 50%。Yu^[4]、Ferracin 等^[5]也就氟硼酸体系中的能耗问题进行了研究。与含氟酸相比, 高氯酸极强的酸性使其具有更好的浸出效果和更高的导电性能^[6]。然而, 传统的氟硼酸、高氯酸体系在电解过程中会产生有害气体, 对环境造成一定的污染, 同时导致阳极电流效率降低。近年来, 甲基磺酸因为沸点高、稳定性好、酸性强、毒性低、导电率高等优点, 作为“绿色电解质”受到研究者的青睐。常聪

等^[7]提出甲基磺酸电沉积铅工艺, 能耗相较于传统硅氟酸体系降低 188 kWh/t。甲基磺酸湿法回收铅固然有优点, 但在回收的浸出过程中会引入许多易溶于酸的金属杂质, 这一点也不容忽视。铅电池板栅在制造过程中会加入其他金属以提高板栅强度和电化学性能^[8-9], 废铅膏中的杂质主要包括: ①铅酸电池在使用过程由于腐蚀会引入杂质; ②板栅中的一些元素如锑、钙、锌、铜等在破碎过程中进入废铅膏; ③废弃的铅酸电池破碎预处理时, 采用的仪器和装置等也会引入杂质, 给废铅膏的回收和后续利用带来很多不利^[10-11]。而在废铅膏浸出液中铜离子含量较少, 所以在测试过程中不能进行稀释等操作, 只能使用浸出原液进行测试。同时, 浸出原液中含有大量的甲基磺酸铅以及杂质离子, 会对铜离子

收稿日期: 2022-02-15; 修回日期: 2022-10-08

基金项目: 国家重点研发计划重点专项项目(2019YFC1908303)

作者简介: 熊颖(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为废铅膏回收, xiongyingbuct@163.com; 孙艳芝(1977-), 女, 博士, 教授, 研究方向为电化学, 通讯联系人, sunyz@buct.edu.cn。

的含量检测造成干扰。并且,由于铜在电沉积回收铅的过程中极易析出,对后续电积精铅的纯度造成影响。因此,对铜离子含量的检测就显得尤为重要。

火焰原子吸收光谱法是一种广泛应用的测定元素方法,它是利用气态原子可以吸收一定波长的光辐射,使原子中外层电子从基态跃迁到激发态的现象而建立的,是测试痕量金属离子的重要测试手段^[12-14]。近年来,有研究者使用火焰法原子吸收对铜离子含量进行检测^[15-18]。在测试过程中,背景的干扰是对测试结果造成影响的重要因素,现阶段主要使用萃取法、离子交换法、色谱分离、吸附与解吸、沉淀法等化学分离法解决这一难题^[19]。然而,以上方法往往步骤烦琐,并因其他化学试剂的引入对体系造成一定的干扰。本研究根据甲基磺酸的特性,通过加入过氧化氢催化剂,在加热过程中生成硫酸^[20],硫酸又与铅离子结合生成难溶解的硫酸铅,同时消除甲基磺酸以及铅离子基体干扰。与此同时,过量的过氧化氢可以通过加热去除,避免引入额外试剂对测试体系造成干扰。

1 实验材料和方法

1.1 材料

Cu、Fe、Sn、Sb、Ca、Mg 各元素标准溶液(1 000 mg/L,北京北纳创联生物技术研究院),甲基磺酸溶液(99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),过氧化氢溶液(30%,质量分数,北京市通广精细化工有限公司),硝酸(68%,质量分数,北京伊诺凯科技有限公司),氧化铅(99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 实验装置与分析仪器

ASC-6680 原子吸收光谱分析仪(岛津有限公司),Cu、Fe、Sn、Sb、Ca、Mg 空心阴极灯(岛津有限公司),X 射线衍射仪(岛津有限公司),恒温电加热台(深圳市邦企创源有限公司),电子天平(梅特勒-托利多有限公司),移液枪(大龙医疗设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的绘制

取一定量铜标准溶液定容到容量瓶中准确配制成为 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L 一系列浓度梯度的标准溶液。于原子分光光度计上,波长 324.8 nm 处,空气-乙炔火焰中,以水校零,测量吸光度,做出

标准曲线,再对待测样的吸光度进行测试,读取待测样的铜含量。

1.3.2 基体干扰消除

采用 2.25 mol/L 的甲基磺酸溶液对干燥、研磨、过筛后的废铅膏进行浸出,浸出 150 min 后得到的溶液即为浸出液。针对该浸出液中微量铜杂质的测定,需要对甲基磺酸以及铅离子基体进行消除,采用在加入过氧化氢加热的条件下同时消除甲基磺酸以及铅离子的影响,对加入过氧化氢的量以及过氧化氢的加入方式进行了探索。

1.3.3 其他元素干扰

废旧铅酸蓄电池中除了铜杂质外,还含有很多其他杂质元素,如 Fe、Sn、Sb、Ca、Mg 等,为探究这些杂质元素是否会对铜离子测试产生干扰,在一定浓度的铜标准溶液中加入混合杂质离子进行研究。

1.4 原子吸收仪最佳工作条件

本试验均是在以下条件测定:灯电流 1 mA,乙炔流量 1.4 L/min,燃烧器高度 5 mm,空气压力 0.35 MPa,乙炔压力 0.15 MPa,火焰燃烧器长度,单缝 100 mm,光电倍增管负高压不大于 700 V,空气流量 5.0~6.0 L/min。

2 实验结果与讨论

2.1 仪器综合性能

在上述选定的最佳工作条件下,得到铜标准溶液系列测得的数据见表 1。对不同浓度的铜标准溶液进行吸光度测试,标准偏差小于 0.001。

表 1 铜标准溶液的测试结果

铜浓度/(mg·L ⁻¹)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00
吸光度	-0.0001	0.0165	0.0315	0.0816	0.1632
	-0.0003	0.0167	0.0313	0.0802	0.1627
	0.0001	0.0163	0.0301	0.0812	0.1621
	-0.0008	0.0164	0.0300	0.0815	0.1611
	-0.0008	0.0166	0.0289	0.0814	0.1622
平均吸光度	-0.0004	0.0165	0.0304	0.0812	0.1623
标准偏差	0.0003	0.0001	0.0008	0.0005	0.0007

2.1.1 灵敏度

由火焰原子吸收灵敏度的定义,根据公式(1)计算灵敏度 S ,以 1.00 mg/L 的铜标液测得的吸光度 0.1623 计算得到特征浓度 0.027 1 mg/L。

$$S = (c \times 0.0044)/A \quad (1)$$

式中, c 为样品浓度, mg/L ; A 为测得的吸光度。

2.1.2 最小稳定性

使用火焰原子吸收光谱仪对铜标准溶液最低点和最高点各分别测量11次,计算标准偏差和最高点吸光度的平均值,计算出的最低点和最高点的标准偏差相对于最高浓度吸光度平均值的相对标准偏差即为最小稳定性。本方法中计算的铜的最小稳定性分别为0.14%和0.31%,均分别小于0.5%和1.0%,即标准溶液最低点和最高点的吸光度值满足最小精密度的要求。

2.1.3 工作曲线线性

标准溶液按浓度等分成4段,吸光度5点之间的线性回归方程为 $\rho(\text{Cu}) = 6.13A + 0.00409$,线性回归相关系数为 $r = 0.9999$ 。

2.1.4 检出限

对空白溶液做11次测定,根据3倍的标准偏差计算出方法的检出限为0.01 mg/L 。

2.2 酸基体及其共存元素的影响

2.2.1 不同酸基体对铜含量测定的影响

(1) 硝酸对测定铜吸光度的影响

原子吸收测试过程中,通常选用对待测元素没有干扰的酸基体进行测试,常用硝酸或者盐酸,后续为研究铅离子对待测铜元素是否造成干扰,选择人为添加硝酸铅溶液,在此过程中,需要确定硝酸根离子的存在是否对测试结果造成干扰,因此在不同的硝酸浓度下进行了铜离子的吸光度测试,测试结果见表2。从表2中数据可以看出,对同一浓度的铜标准溶液进行测试,随着硝酸加入量的增多,测得的吸光度的变化在 ± 0.0080 以内波动,认为是仪器本身的正常波动范围,对测得结果基本无影响,由此可以得出,在硝酸质量分数为10%以内时,对铜的吸光度测试的影响可以忽略不计。

表2 硝酸对铜吸光度的影响

铜浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入硝酸的质量分数		
	0	5%	10%
0.10	0.0160	0.0158	0.0158
0.20	0.0292	0.0288	0.0290
0.50	0.0712	0.0720	0.0718
1.00	0.1415	0.1411	0.1410

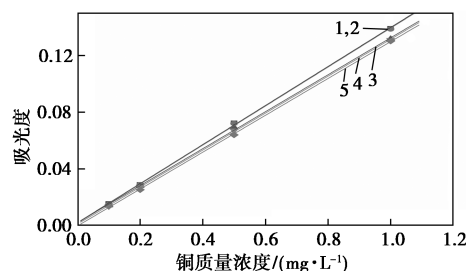
(2) 甲基磺酸对测定铜吸光度的影响

本文中研究的浸出废铅膏体系为甲基磺酸体

系,以下为在不同的甲基磺酸浓度下对铜离子的吸光度进行测试,结果见表3,为使结果更加直观,根据表3中的数据做图如图1所示。由测试结果可知,在0.10 mol/L 的甲基磺酸中,Cu的工作曲线与在去离子水中的曲线基本重合,可以认为对铜的吸光度测试无影响,但超过0.10 mol/L 时,甲基磺酸对铜的吸光度造成负影响,随着甲基磺酸的加入量越多,对铜的吸光度降低效应越明显,所以在进行原子吸收测试之前,需要对含有甲基磺酸的样品进行前处理,消除甲基磺酸基体的影响。

表3 甲基磺酸对铜吸光度的影响

铜浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入甲基磺酸的浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00
0.10	0.0155	0.0149	0.0142	0.0135	0.0136
0.20	0.0289	0.0288	0.0279	0.0273	0.0252
0.50	0.0724	0.0721	0.0691	0.0671	0.0639
1.00	0.1391	0.1386	0.1316	0.1310	0.1301



1—去离子水中;2—0.1 mol/L 甲基磺酸中;3—0.2 mol/L 甲基磺酸中;4—0.5 mol/L 甲基磺酸中;5—1.0 mol/L 甲基磺酸中

图1 甲基磺酸对铜吸光度的影响

2.2.2 金属元素干扰实验

(1) 不同铅离子浓度对测定铜吸光度的影响

在废铅膏浸出液中含有大量的铅离子,为研究这种重金属离子是否会对铜测定造成干扰,在不同的铅离子背景下进行铜离子吸光度测试,测试结果如表4所示。表4数据表明,对同一浓度的铜标准

表4 铅离子对铜吸光度的影响

铜浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入硝酸铅的浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)					
	0.00	0.05	0.10	0.20	0.50	0.80
0.10	0.0155	0.0206	0.0285	0.0340	0.0580	0.1121
0.20	0.0326	0.0353	0.0442	0.0810	0.1240	0.1342
0.50	0.0720	0.0732	0.0730	0.1020	0.1750	0.1821
1.00	0.1500	0.1502	0.1600	0.1640	0.2100	0.2300

溶液进行测试,随着加入的铅离子量的增多,吸光度增大效应越来越明显,如对 0.10 mg/L 的铜标准溶液进行测试时,在 0.80 mol/L 的铅离子基体中,吸光度变化为不添加铅离子时的 7 倍,干扰效应相当之大不容忽视,所以进行铜离子测试前必须对含有大量铅离子的样品进行前处理,消除基体干扰。

(2) 混合金属元素干扰实验

甲基磺酸体系浸出废铅膏,浸出液中主要的成分为甲基磺酸铅,主要杂质离子除 Cu^{2+} 外还有一些杂质离子,主要有 Al^{3+} 、 Bi^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} ,经查阅文献以及对本文中使用的废铅膏浸出液进行 ICP 测试,这些杂质离子含量大概在以下范围,如表 5 所示,其中以 Sb^{2+} 、 Sn^{2+} 含量较多。

表 5 浸出液中其他杂质离子含量 mg/L

元素	Al	Bi	Ca	Fe	Mg	Sb	Sn	Zn	Ba
杂质浓度	5.81	0.29	7.44	6.47	1.91	20.37	30.21	7.26	0.07

为研究这些混合离子在测试铜离子过程中是否造成影响,以表 5 为参考,加入过量 3~5 倍的杂质元素,具体铜及杂质元素加入量如表 6 所示,进行混合元素干扰实验。表 6 的实验结果表明,在不同浓度的铜标准溶液中加入这些混合杂质元素,对铜离子测定没有太大影响,可以不用单独进行处理。

表 6 混合元素对铜吸光度的影响

加入铜含量/mg	混合元素含量/mg	测得铜含量/mg	回收率/%
0.02	Al(20)+Bi(1)+Ca(30)+Fe(20)+Mg(10)+Sb(100)+Sn(100)+Zn(20)+Ba(1)	0.01997	99.85
0.05	Al(20)+Bi(1)+Ca(30)+Fe(20)+Mg(10)+Sb(100)+Sn(100)+Zn(20)+Ba(1)	0.05063	101.26
0.10	Al(20)+Bi(1)+Ca(30)+Fe(20)+Mg(10)+Sb(100)+Sn(100)+Zn(20)+Ba(1)	0.09893	98.93

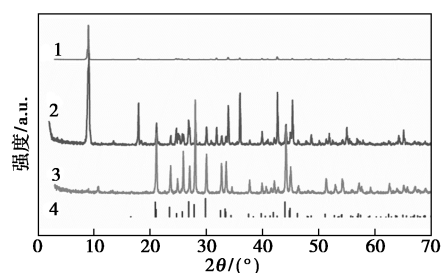
通过以上研究发现,大量存在的甲基磺酸和铅离子基体会对铜的测定产生较大影响,少量的杂质离子基本不影响测试结果,因此,只需对溶液中存在的甲基磺酸和铅离子进行相应处理,消除甲基磺酸以及铅基体对铜测定的影响。

2.3 甲基磺酸铅基体的消除

实验中首次发现,在有过氧化氢的条件下,甲基磺酸加热分解生成硫酸,硫酸和铅离子生成硫酸铅,硫酸铅难溶于水,而硫酸铜则是易溶于水的盐,过氧化氢在加热过程中会自行分解,最后加入去离子水将硫酸铜溶解得到铜待测溶液。

2.3.1 产物的表征

为验证上述研究思路是否正确,将分析步骤中的加热结束蒸干后剩余的白色固体以及将该白色固体用去离子水进行溶解后得到的剩余不溶物收集起来,进行 XRD 表征,得到的实验结果如图 2 所示。从 XRD 表征可以看出,浸出液在加入过氧化氢后加热蒸干得到的白色固体是甲基磺酸铅和硫酸铅的混合物,而加入去离子水溶解后,剩下的只有硫酸铅固体,说明只要找到合适的过氧化氢加入量以及加热温度,就能最大限度地生成硫酸铅,减少铅离子在溶液中存在对铜离子测试造成干扰。



1—甲基磺酸铅;2—蒸干后的白色粉末;3—蒸干后的白色粉末用去离子洗涤;4—硫酸铅标准卡片

图 2 白色固体粉末的 XRD 表征

2.3.2 过氧化氢的量以及加入方式的选择

取 10 mL 浓度为 0.70 mol/L 的甲基磺酸铅溶液,在加热过程中加 30% 过氧化氢溶液,加入过氧化氢的量按照体积比 $V_{\text{H}_2\text{O}_2} : V_{\text{MSA-Pb}} = 1:5, 2:5, 3:5, 4:5$,探究过氧化氢的加入量对生成硫酸铅含量的影响,得到测试结果如表 7 所示。

表 7 过氧化氢用量对硫酸铅用量的影响

$V_{\text{H}_2\text{O}_2} : V_{\text{MSA-Pb}}$	1:5	2:5	3:5	4:5
硫酸铅的质量/g	0.7521	1.4212	1.6312	1.6310

表 7 表明,过氧化氢的加入量和硫酸铅的生成量呈正比,研究过程中发现,并不是在加热的初始阶段,就发生生成硫酸铅的反应,而是经过一段时间加热后才开始产生硫酸铅沉淀,但提前加入过氧化氢会使过氧化氢在加热的过程中提前分解,而实际用

于发生反应的过氧化氢远少于加入量,为解决这一问题,对过氧化氢的加入方式进行了研究,同样加入体积比 $V_{H_2O_2}:V_{MSA-Pb} = 1:5, 2:5, 3:5, 4:5$ 的 30% 过氧化氢溶液,但是加入方式变为在加热 10 min 后加入 1/2 过氧化氢,继续加热 15 min 后,加入剩余的过氧化氢,得到的实验结果如表 8 所示。

表 8 改变加入方法后过氧化氢用量对硫酸铅生成量的影响

$V_{H_2O_2}:V_{MSA-Pb}$	1:5	2:5	3:5	4:5
硫酸铅的质量/g	0.9612	1.5128	1.9515	1.9520

以上研究发现,通过改变过氧化氢的加入方式,在加入等量过氧化氢的情况下,能够增大铅离子的去除率,加入体积比 $V_{H_2O_2}:V_{MSA-Pb} = 3:5$ 的过氧化氢,铅离子去除率能够达到 90% 以上。

2.4 实际浸出铅膏样品的分析方法研究

2.4.1 样品分析方法

根据以上实验研究结果,设计以下样品分析方法:首先,使用 2.25 mol/L 的甲基磺酸溶液对干燥、研磨、过筛后的废铅膏在 25℃ 下进行浸出,加入适量的 H_2O_2 浸出 150 min;然后,取 10 mL 甲基磺酸浸出液于烧杯中,在通风橱中于 140℃ 下加热 10 min,加入 3 mL 过氧化氢,继续加热 15 min,加入 3 mL 过氧化氢,继续加热直至蒸干;最后,用 20 mL 去离子水将该白色固体溶解后,将剩余的白色不溶物过滤后得到铜待测溶液。

2.4.2 精密度实验

进行 3 组浸出实验,每一组甲基磺酸浸出液都按照上述分析步骤进行处理,得到 3 份铜待测溶液样品,将这 3 份样品进行原子吸收测试,每组测试 7 次,测试的平均值及相对标准偏差见表 9。通过对 3 组不同的样品进行测试,从表 9 可以看出,采用该前处理方法测定甲基磺酸浸出液中的铜,相对标准偏差均小于 1.5%,精密度较高。

表 9 精密度实验

样品	1#	2#	3#
铜浓度平均值/($mg \cdot L^{-1}$)	0.4318	0.6502	0.7404
RSD/%	0.49	1.44	0.61

2.4.3 样品加标回收实验

取 2 组浸出液样品按上述分析步骤处理后进行加标回收实验,测试结果如表 10 所示。从表 10 可

以看出,2 组样品的加标回收率均在 97.4% ~ 101.7%,回收率良好,在原子吸收分析测试允许的误差范围内。

表 10 加标回收实验

样品	样品铜浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	铜加入浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	测得铜浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	回收率/ %
1#	0.4318	0.30	0.7404	101.2
1#	0.4318	0.50	0.9239	99.2
1#	0.4318	1.00	1.3948	97.4
2#	0.6502	0.30	0.9578	100.8
2#	0.6502	0.50	1.1700	101.7
2#	0.6502	1.00	1.6160	97.9

3 结论

以上研究表明,采用过氧化氢催化加热方法对甲基磺酸铅浸出液进行预处理,能够同时消除甲基磺酸以及铅离子基体对铜含量测定的干扰。在加热过程中,甲基磺酸铅在过氧化氢的作用下,随着加热分解成硫酸铅固体沉淀出来,经过该前处理后的待测溶液除掉了大部分铅离子,使得测试结果更加准确的同时也减少了重金属铅对进样系统的污染,通过酸基体对铜测试影响的研究发现,在硝酸质量分数为 10% 以内时,对铜的吸光度测试的影响可以忽略不计,而甲基磺酸在超过 0.10 mol/L 时,对铜的吸光度造成负影响,随着甲基磺酸的加入量越多,对铜的吸光度降低效应越明显,而对铅离子的影响研究表明,随着加入的铅离子量的增多,吸光度增大效应越来越明显,在对铅离子基体进行处理的过程中发现,加入体积比 $V_{H_2O_2}:V_{MSA-Pb} = 3:5$ 的过氧化氢,铅离子去除率能够达到 90% 以上,基本消除基体干扰。最后通过实际样品的前处理分析研究,证明了该火焰原子吸收分析方法测定甲基磺酸铅中的铜是可行的,操作较为简便,加标回收率在 97.4% ~ 101.7%,精密度较高。在含磺酸根以及铅离子体系中对痕量金属离子进行测试时,该分析方法具有一定的实际应用价值。

参考文献

- [1] Dobrev T, Rashkov S. Process during the electrorefining and electro-winning of lead[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(3): 277-291.
- [2] Dai F, Huang H, Chen B, et al. Recovery of high purity lead from

- spent lead paste via direct electrolysis and process evaluation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224 (2): 37-46.
- [3] Exposito E, Gonzalez-Garcia J, Bonete P. Lead electrowinning in a fluoborate medium use of hydrogen diffusion anodes [J]. Power Sources, 2000, 87: 137-143.
- [4] Yu Z. Electrochemical characterization of the effects of impurities and organic additives in lead electrowinning from fluoborate electrolyte [J]. Hydrometallurgy, 2001, 61 (3): 207-221.
- [5] Ferracin L C, Chácon-Sanhueza A, Davoglio R A. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electro-hydrometallurgical process [J]. Hydrometallurgy, 2002, 65 (2): 137-144.
- [6] Zhang X, Pan J Q, Sun Y Z, et al. An energy saving and fluorine-free electrorefining process for ultrahigh purity lead refining [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27 (5): 1191-1199.
- [7] 常聪, 李有刚, 陈永明. 甲基磺酸体系铅电沉积工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2020, 191 (1): 108-111.
- [8] Chen H, Duan S. Research on valve-regulated lead-acid batteries for automobiles [J]. Power Sources, 1996, 62 (2): 213-217.
- [9] Prengaman R D. New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries [J]. Power Sources, 2006, 158 (2): 1110-1116.
- [10] Yuan X Q, Hu J P, Xu J Y, et al. The effect of barium sulfate-doped lead oxide as a positive active material on the performance of lead acid batteries [J]. RSC Advances, 2016, 6: 27205-27212.
- [11] 朱新锋, 杨丹妮, 胡红云, 等. 废铅酸蓄电池铅膏性质分析 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (9): 3259-3262.
- [12] 卢士香. 仪器分析实验 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2017: 67-69.
- [13] 毛金银, 杜学勤. 仪器分析技术 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2013: 74-85.
- [14] 傅明, 胡宇东, 杨万彪. 火焰原子吸收光谱法测定氧化铈中铅、铁、铜 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (5): 997-998.
- [15] 王瑜. 壳聚糖富集火焰原子吸收光谱法测定水中痕量铜 [J]. 分析化学, 2005, 33 (6): 872-874.
- [16] 刘立行, 祝黎明. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定聚乙烯中镁和铜 [J]. 分析化学, 2002, 30 (7): 819-821.
- [17] 陈建荣, 吴小华, 黄朝表. 火焰原子吸收分光光度法测定淋巴中微量铜、锌、铁、钙、镁 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20 (3): 371-372.
- [18] 杨莉丽, 张艳欣, 高英. 原子捕获-衍生火焰原子吸收光谱法测定中药材中的铜 [J]. 分析化学, 2002, 30 (9): 1143-1146.
- [19] 马戈, 张景彦, 陈文明. 火焰原子吸收分光光度法连续测定茶叶中铜、锌、锰 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (3): 408-410.
- [20] 李立清, 朱明华. 甲烷磺酸的合成新方法 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24 (12): 25-26. ■

(上接第 262 页)

(2) 通过对比 COS 水解工艺、分子筛脱硫工艺 2 种工艺技术可行性分析, 从国内应用成熟度、能耗、三废、产能影响等方面比较, COS 水解工艺优势明显, 符合元坝气田生产现状。羰基硫水解模拟计算结果及催化剂性能探究表明, 增设羰基硫水解工艺可实现产品气中总硫含量小于 20 mg/m^3 , 方案合理可行。

(3) COS 水解装置投用且稳定运行 3 个月后, 数据显示水解反应器出口 COS 含量稳定在 0.4 mg/m^3 左右, COS 水解率大于 99%。并对净化厂产品气组分进行分析, 结果显示, 产品气各项指标均满足新国标 GB 17820—2018 和 GB/T 37124—2018 要求。增设 COS 水解设备后净化厂产品气符合新国标一类气要求。

参考文献

- [1] 刘宗社, 胡超, 王小强, 等. 万州分厂商品天然气总硫达标技术研究 [J]. 石油与天然气化工, 50 (2): 1-8.
- [2] 陈康良. 对天然气分析中测量不确定度评定的认识 [J]. 天然气工业, 2012, 32 (5): 70-73.
- [3] 陈康良. 对 GB 18047—2000 修订的建议 (一)——关于 CNG 的组成性质指标 [J]. 天然气工业, 2012, 32 (11): 85-88.
- [4] 中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院, 中国石油天然气股份有限公司油田勘探开发事业部, 中海石油气电集团有限责任公司, 等. GB 17820—2018. 天然气 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [5] 中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院, 中国石油天然气股份有限公司西部管道分公司, 中国石油天然气股份有限公司中石油管道有限责任公司, 等. GB/T 37124—2018. 进入天然气长输管道的气体质量要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [6] 杨超越, 常宏岗, 何金龙, 等. 基于 GB 17820—2018 的天然气净化工艺探讨 [J]. 石油与天然气化工, 48 (1): 1-6.
- [7] 梁平, 卢海东, 张哲, 等. 长庆油田某天然气净化厂实现 GB 17820—2018 达标工艺方案研究 [J]. 石油与天然气化工, 2020, 49 (1): 5-11.
- [8] 刘慧敏. 分子筛的选型与比较 [J]. 天然气技术与经济, 2011, (3): 55-56.
- [9] 朱万成, 王举松, 王同. 分子筛在天然气处理中的应用 [J]. 化工管理, 2019, (21): 206-207.
- [10] 刘剑利, 徐翠翠, 刘增让, 等. 新型有机硫水解催化剂的研制 [J]. 硫酸工业, 2014, (3): 9-12.
- [11] 崔吉宏. 采用羰基硫水解工艺优化高含硫天然气脱硫操作模拟研究 [J]. 能源化工, 2021, 42 (2): 28-34. ■