

# 物理场强化化工过程的研究进展

马空军<sup>1</sup>, 贾殿赠<sup>1</sup>, 孙文磊<sup>1</sup>, 包文忠<sup>2</sup>, 赵文新<sup>2</sup>, 靳冬民<sup>2</sup>

(1. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆天山水泥股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830006)

**摘要:**物理场已成为化工传递过程强化研究的热点之一。综述了超声、磁场、静电场、微波等物理场在强化化工过程中的研究进展情况,指出设备开发和制定规模放大准则是当前面临的主要挑战,应加强物理场强化化工过程的机理研究。

**关键词:**物理场;过程强化;进展

中图分类号:TQ026.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)03-0027-05

## Advances in physical fields used to enhance processes of chemical engineering

MA Kong-jun<sup>1</sup>, JIA Dian-zeng<sup>1</sup>, SUN Wen-lei<sup>1</sup>, BAO Wen-zhong<sup>2</sup>,

ZHAO Wen-xin<sup>2</sup>, JIN Dong-min<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. XinJiang Tianshan Cement Co., Ltd., Urumqi 830006, China)

**Abstract:** The enhancement of transport processes of chemical engineering by physical fields is one of the focuses continuously growing interest. In this paper the research development of physical fields such as ultrasonic field, magnetic field, electrostatic field and microwave in the processes of chemical engineering is reviewed. It is also pointed out that the design of device and the rationale for the scale up of laboratory experiments are the main challenges. The study on the mechanism of transport processes of chemical engineering enhanced by these physical fields should be strengthened.

**Key words:** physical fields; process enhancement; development

近年来为了提高化工过程效率、缩短化工传递时间等,寻找强化化工过程的方法成为研究的焦点和热点。微波、超声场、电场、磁场等强化化工过程可有效地提高过程效率,缩短化工过程时间,提高生产效率,而且不污染环境,是“环境友好”的新技术,因而越来越受到青睐。笔者对这 4 种物理场强化技术的原理和研究情况分别予以论述,以期物理场在化工过程的研究和应用提高有益的借鉴,促进化工过程理论进一步发展。

## 1 研究现状

### 1.1 超声场

超声波由一系列疏密相间的纵波构成,并通过液体介质向四周传播。在超声作用下液体会发生空化,每个空化气泡在溃灭时可产生大约 4 000 K 和 100 MPa 的局部高温高压环境,并产生速度约 110 m/s 的微射流。微射流作用会在界面之间形成强烈的机械搅拌效应,而且这种效应可以突破层流边界

层的限制,从而强化界面间的化学反应过程和传递过程。探求超声波对化学反应的影响规律,并把它用于化学工程,已成为一个非常活跃而卓有成效的研究领域。

#### 1.1.1 固液萃取强化

近年来食品或塑料等固体样品中微量成分的超声萃取已经成为分析化学中的一种常规手段。对含铜、镍、铅等工业废水的泥渣,采用三级超声萃取,提取率可达 95% 以上,这种方法在国外已经取代了传统工艺<sup>[1]</sup>。用超声波处理碳电极材料 1 h,就可以完全浸出其上的无机离子,而且其中的 CN<sup>-</sup> 也被超声氧化分解,如无超声波则需要 24 h<sup>[2]</sup>。

#### 1.1.2 吸附与脱附强化

在物理吸附和脱附过程中。超声波在这些方面具有传统的搅拌混合等机械方法所无可比拟的优点。Rege 等<sup>[3]</sup>研究了苯酚从活性炭和聚合树脂上实现超声解吸的可行性,在超声波作用下活性炭的脱附速率大大提高,而且降低温度、向液体中鼓入空

收稿日期:2008-12-29

基金项目:新疆维吾尔自治区高校科研计划重点项目(XJEDU2007I06);新疆大学博士启动基金项目(BS060102);新疆天山水泥股份有限公司博士后科研基金资助(65739)

作者简介:马空军(1969-),男,博士,副教授,主要从事化工传质与分离方面的研究,kjma@xju.edu.cn。

气或增加超声波强度都有利于提高脱附速率。Feng 等<sup>[4]</sup>发现超声波能极大地提高树脂的洗脱速率,而且除 XAD7 长期使用后会有轻微的降解外,其他树脂的物化稳定性不受超声波影响。

### 1.1.3 结晶过程

超声波可以作为一种控制过饱和溶液结晶过程的重要手段。杭方学等<sup>[5]</sup>研究了超声波对穿心莲内脂溶析结晶过程的影响,结果表明超声波显著降低了结晶诱导期,诱导期随着超声功率的增加而缩短。在此研究基础上,超声波起晶器已经开始付诸工业实施。

### 1.1.4 乳化与破乳

原油破乳是采油工艺的重要课题之一。适当频率和强度的超声波可以使乳化原油破乳脱水。宗松等<sup>[6]</sup>采用超声波破乳技术进行重质原油脱水脱钙研究。经 60 V 超声波辐照 5 min,再在 80℃ 沉降 24 h 后,原油含水量降低至 0.64% (体积分数),脱钙率达到 37.8%,说明超声波有较好的破乳脱水和脱钙作用。孙宝环等<sup>[7]</sup>研究了超声波分离油水的理论根据,并通过实验证实了超声脱水的可行性。胶体物系的澄清是化工过程中很重要的一环,丘泰球等<sup>[8]</sup>发现,超声波能有效地强化蔗糖溶液和老抽酱油中的凝聚和絮凝。由于它不需要向原料中添加试剂,可以保证食用安全,因而在食品工业中可有广泛应用。

### 1.1.5 膜过程强化

超声波强化膜分离过程的应用主要集中在超滤与微滤方面。Muthukumaran 等<sup>[9]</sup>研究了激湍器与超声联合作用强化乳品错流超滤过程的机理,结果显示超声以及与填充物的联合作用均显著提高了渗透通量。刘广良等<sup>[10]</sup>将超声波技术应用于膜蒸馏系统,使蒸馏通量提高了 30%。

### 1.1.6 超声阻垢

超声波可以防止锅炉结垢。Podolyak 等<sup>[11]</sup>报道了利用脉冲超声波防止低压蒸汽锅炉和常压锅炉结垢的方法;选择合适的超声场参数可有效防止锅炉结垢,而且超声阻垢在环境和经济性方面都有利,可以推荐作为一种工业水处理的标准技术。

### 1.1.7 超声电化学

将超声波技术和电化学相结合形成了一门新的学科——超声电化学,其应用包括电解、电镀和电化学合成。李彦威等<sup>[12]</sup>实验发现,施加超声波于电解过程,可保持电极表面活性、加快传质速率、降低氧化电位、提高电流效率,且较高频率的超声波具有更

优的性能。

### 1.1.8 非均相化学反应的强化

对于非均相液-液反应,采用超声效应可增加反应速率,例如在超声波和搅拌同时存在时,菜子油的皂化速率<sup>[13]</sup>有大幅度提高。对于多碳醇与硝酸非均相氧化反应,超声波不仅可以加速反应,而且可以改变反应产物<sup>[14]</sup>,例如无超声波作用时,正辛醇与硝酸反应 120 min 只能有 10% 生成硝酸酯;而在高频超声波辐照下,仅 5 min 就能有 95% 生成正辛酸。

### 1.1.9 污水的超声降解处理

利用超声波降解水中的化学污染物,尤其是难降解的有机污染物,是近年来发展起来的、有可能成为一种无二次污染的水处理技术。李占臣等<sup>[15]</sup>采用频率为 20 kHz 的超声波处理二甲苯、丙烯腈、苯酚溶液,在声强为 141.32 W/cm<sup>2</sup>、辐射全程时间为 60 min 的条件下,二甲苯降解率可达 99.20%。

### 1.1.10 超声粉体制备

在超声粉体制备中,超声空化效应能使粉体粒径细小。Li 等<sup>[16]</sup>采用超声化学沉淀法制得了 Ag<sub>2</sub>Se、CuSe 和 PbSe 纳米晶体。在超声波作用下将 NaAuCl<sub>4</sub>-PdCl<sub>2</sub> 混合溶液还原。Oshima 等<sup>[17]</sup>制备了粒径 8 nm 的单分散 Au-Pd 合金。

超声波可以改进和强化化工过程,在化工行业中有相当广阔的应用前景。目前超声波对化工过程的强化研究还处于小规模实验阶段,许多小规模的应用研究尚有待开发到工业规模,设计包括超声发生器在内的耦合反应器和规模有效放大是当前面临的主要挑战。超声波作用机理的研究尚待深入,在不同化工过程中的作用效果还有待于进一步探索。由于超声波作用机理的复杂性,许多目前仅依靠调整宏观参数所得的实验结果,对于微观机理的深入研究有许多的局限性,这些问题可以借助于计算机模拟和实验的紧密结合来解决。无论实验研究还是计算机模拟研究都需要不断的深入,且必须针对化工单元过程的实际特征,正确地把握声能与物质间独特的相互作用形式,从化学工程的角度分析超声场的附加作用,这样才能对深入研究提出比较有效的建议。从过程强化的角度来讲,超声波技术可以推广应用于过程速率受界面效应控制的任何过程与体系,因此将超声波与传统技术相结合必将为传统的化学工业带来新的活力。

## 1.2 电场

电场在化工过程中的应用是全球近年来研究和

开发的热点,由于电场可变参数多,易于通过计算机控制,因此,可以有效地控制调节化工过程。

#### 1.2.1 萃取

电场强化萃取过程用于液-液萃取的较多。周伟伟等<sup>[18]</sup>研究表明,高压电场低温萃取法是一种工艺可行的新方法,为 PLGA 生物可降解性微球的制备提供了新方法。然而目前电场萃取的研究尚处于实验室开发阶段,存在若干重要技术难点,如防止高压击穿、设备放大、寻找有效介电材料、局限于有机相连续操作等。随着高新技术和材料科学的发展,这些问题若得到解决,可使电场萃取工业化。

#### 1.2.2 传质传热

电场作用可以有效地强化物质间的传质效果。左恒等<sup>[19]</sup>在矿排土场微生物强化浸出中,首次提出利用电场强化氧气向溶浸液传质的新方法,结果表明该方法可以有效增强氧气在溶浸液中的传质效果。王发刚等<sup>[20]</sup>实验表明,外加电场对平板表面苯的自然对流换热和沸腾换热都有一定的强化效果,但外加电场对平板表面苯自然对流换热的强化效果明显好于对沸腾换热的强化效果。

#### 1.2.3 干燥

梁运章等<sup>[21]</sup>研发了一种高压电场干燥技术,特别适合热敏性物料的干燥。其物理机制是依靠电场能传质而实现干燥的。丁昌江等<sup>[22]</sup>对马铃薯进行高压电场干燥和热风干燥对比实验,结果表明高压电场能够加速马铃薯的干燥,且能够很好地保留维生素 C,高压电场的马铃薯干燥样品的维生素 C 含量比热风干燥样品高 43.5%。

#### 1.2.4 结晶

电场可直接作用于分子级别的微观基团,这是电场影响结晶过程的物理基础。赵胜利等<sup>[23]</sup>发现高压静电场作用后乙基氰乙基纤维素结晶度随电场强度的增加先增加后减小。Sahin<sup>[24]</sup>使用流化床结晶器测定了电场作用下硼酸的结晶行为,发现晶体生长动力学常数、溶质扩散系数、晶体表面反应速率及速率常数均随温度的升高而降低,并认为其主要原因是随温度的升高,通过结晶器的电流增大。

静电场强化溶液结晶过程是近年来研究和开发的热点,是一项新的高效分离技术,也是静电技术与化工分离交叉的前沿学科,目前对其机理的研究还不清楚。

### 1.3 磁场

磁化技术是将物质进行磁场处理的一种技术,磁化分离是利用元素或组分磁敏感性的差异,借助

外磁场将物质进行磁场处理,从而达到强化分离过程的一种新兴技术。该技术的应用已经渗透到化工过程各个领域。

#### 1.3.1 乳浊液的分离

王文才等<sup>[25]</sup>设计和制作了竖式圆柱绝缘电极实验室用的离心-脉冲电场连续破乳器,结果表明离心脉冲电场能有效地对上述乳化液膜体系进行连续破乳,且其破乳效果比单一脉冲电场连续破乳效果要好。

#### 1.3.2 吸附和吸收

刘保县等<sup>[26]</sup>研究了电场对煤瓦斯吸附渗流特性的影响。研究表明静电场对煤瓦斯吸附特性的影响关键在于静电场的焦耳热效应使煤瓦斯系统温度升高和静电场增加煤表面吸附势阱的深度 2 种因素竞争的结果,外加静电场促使煤中瓦斯的渗流。

#### 1.3.3 结晶

磁场处理可以对溶液的结晶动力学产生影响。柴诚敬<sup>[27]</sup>在实验中发现,经过一定场强的永磁场处理的甲醇中加入一定量的六六六粉时,立即生成晶体,而将等量的六六六粉加入到没经磁场处理的同样量的甲醇中时,则完全溶解而没晶体出现。

利用磁场可促进溶液的结晶及晶体粒径增大,又可以控制粒径的生长,使结晶的粒度减小。卢贵武等<sup>[28]</sup>指出,当磁化场的磁感应强度恰当时,水溶液在过饱和状态时容器壁结晶的粒度减小,液体内部悬浮的晶粒数目增加而粒度减小,混合液体易胶体化而变得稳定,晶粒向器壁的沉积减少;另一方面,磁场可以抑制溶液的结晶过程,降低结晶速率。Yanagiya 等<sup>[29]</sup>通过研究磁场作用下四方形溶菌酶晶体的生长速率,发现在 11 T 磁场处理下结晶速率仅为不经磁场处理结晶速率的 10% ~ 60%,磁场降低了结晶的速率。

#### 1.3.4 萃取

磁场强化萃取是萃取方法中的一项新兴分离技术。崔国刚等<sup>[30]</sup>研究在不同强度的磁场中对丙酮-水-甲基异丁基酮物系的萃取过程。研究结果表明随着温度的升高,磁场对萃取的影响作用加强。

关于磁场强化萃取研究的文献报道相对较少,报道涉及的萃取对象范围也很狭窄。研究证明磁场对萃取存在一定的影响。对于不同体系、不同磁场参数时磁场作用效果和作用机理的深入探讨将是磁场强化萃取技术的一个重要研究方向。

随着强磁场、高梯度磁分离技术的问世,磁分离技术的应用已经从分离强磁性大颗粒到去除弱磁性

及反磁性的细小颗粒,从最初的矿物分选、煤脱硫发展到工业水处理,从磁性与非磁性元素的分离发展到抗磁性流体均相混合物组分间的分离。对于均相物系磁化分离的研究刚起步不久,特别是利用外磁场强化精馏分离的研究尚属空白,所以关于磁化分离的资料非常稀少。但是作为洁净、节能的新兴技术,磁化分离将显示出诱人的开发前景。

为了使磁化节能技术在化工分离领域中得到更广泛的应用,如下几个动向值得重视:

(1)对于磁场在传质分离过程中作用的理论研究是个薄弱环节,特别在精馏方面几乎属于空白。积极开展利用外磁场强化分离过程实践探索和理论研究,将会推动磁化分离技术的进展。特别是对于难分离物系(如相对挥发度接近 1)或恒沸物系,如果借用外磁场能够使得易于分离或消除恒沸点,在传质分离技术上将是个新的突破。

(2)向流体中投加“磁种”而制成磁性流体,是化工分离中应用磁化技术的有效手段之一。稀土元素的萃取分离中已经证明,“磁种”是磁化分离过程的“催化剂”。钢铁生产中的废水含有磁铁类的粒子,特别适合于磁分离技术。这是“以废治废”的有效措施。

(3)把磁化分离技术引用到生物分离过程,以简化工艺、提高产品收率、降低生产成本,将会给生物下游加工技术带来新的曙光。

## 1.4 微波

微波技术已广泛用于包括化学在内的许多领域。微波促进化学反应的作用,学术界有 2 种不同的观点,一种观点认为微波加热同普通的加热一样,微波使反应物分子运动加剧,温度升高,即所谓“微波热效应”;另一种观点则认为微波除了具有热效应外,微波场对离子和极性分子的洛仑兹力作用使得这些粒子之间的相对运动具有特殊性,且与微波的频率、温度及调制方式等密切相关,即所谓的“微波的非致热效应”。近年来微波技术已在这些传统分离工艺中得到应用。

### 1.4.1 萃取

微波萃取技术最突出的优点在于溶剂用量少,快速,可同时测定多个样品,有利于萃取热不稳定的物质。凌敏等<sup>[31]</sup>研究了超声波辅助微波萃取法从迷迭香中提取迷迭香酸,具有提取率高、提取时间短和节能等优点。

### 1.4.2 水解

微波能量传递是通过分子的极化而不是分子的

碰撞,而水分子的极化作用是非常高的,微波能量的快速吸收导致完全水解的时间大大缩短。黄校亮等<sup>[32]</sup>用微波辐射能进行蛋白质样品的水解。微波能量的快速吸收导致完全水解的时间大大缩短,从过去的几个小时到现在的几分钟。

### 1.4.3 催化

利用微波对催化的诱导作用,使其与各种催化反应器联合起来用来处理一些对催化要求高的化工过程,可以加速催化速度提高催化效率。毕先钧等<sup>[33]</sup>选用负载型镍基和钴基催化剂,对微波辐照下甲烷部分氧化制合成气进行了研究,表明微波辐照下所需催化剂床层温度远低于常规加热所需床层温度,“微波热点”处是催化反应发生的部位,这是微波诱导催化反应的独特现象。

### 1.4.4 结晶

微波对溶液结晶的作用能促使结晶速率加快,结晶沉积物生成速度增大。汤建伟等<sup>[34]</sup>对微波作用下的结晶过程进行了分析,微波作用能够加快反应进行并促进结晶的沉积析出具有细化、均化结晶的作用。吴华强等<sup>[35]</sup>研究了微波辐照方式对 CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子结晶度的影响,他认为微波法作为制备纳米粒子的一种方法;行波型微波辐照密度高加快了硫化镉纳米粒子和硫化铋纳米棒的结晶速度,这对于无机纳米材料的制备更有效。

### 1.4.5 粉体制备

微波辐射作为一种快速、简单和高效的加热技术,已被广泛用于化学反应及多种纳米材料的合成。赵杰等<sup>[36]</sup>以 XC-72 碳和碳纳米管为载体、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 为前驱体,用微波辐射加热的方法合成了碳负载的铂纳米粒子。Zhu 等<sup>[37]</sup>以微波辐射为热源,在乙二醇及 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 还原体系中还原 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,通过还原剂和表面修饰剂浓度及电磁辐射时间来控制纳米铜颗粒的粒径及分散性,获得了粒径约为 10 nm、分散性良好的纳米铜颗粒。

微波技术的耦合运用目前在国内化工过程的应用研究才刚刚起步,对强化过程中的有效耦合机制的系统性研究还有待进一步深入。目前的研究仍处于实验室研究阶段,尚未投入到社会化大生产中,其巨大的社会价值还有待开发。如何有效地将实验室研究转化为工业化生产将是今后研究的重点。

### 1.4.6 消解

目前微波消解技术已广泛应用于各种类型的样品处理中。朱利亚等<sup>[38]</sup>提出了微波密闭消解难处理贵金属 Rh、Ir、Pt 及其冶金物料和矿石的新方法,

结果表明上述各类物质对应消解时间分别为传统法的1/96~1/67、1/16~1/8和1/2,分析流程大大缩短。而2种消解法测得贵金属含量吻合。

微波消解技术是一种污染少、节约试剂、方便快捷的新型消解制备试样的方法,可以应用在化学化工等多个方面。笔者认为微波消解技术在某些研究与应用中,尚有未曾触及的方面,而且在已有的应用中也有不少值得进一步深入研究的地方。随着更多更细致的研究应用,微波消解技术一定会在人类的工业领域得到大规模的应用。

从研究体系看,目前微波技术主要应用于反应过程;从研究深度看,多数研究者尚局限于可行性的探索,对作用机理的研究停留在定性描述阶段。

## 2 结语及展望

### 2.1 物理场在化工过程应用基础理论的深化研究

目前虽然国内外工作者在这方面做了不少工作,并提出了一些物理场在化工过程强化的机理,但是外场强化化工过程是多种效应共同作用的结果。化工传递过程是一个复杂的过程,在外场作用下传递过程机理、动力学特征就更加复杂,今后应加强过程机理研究,以期建模、设备开发以及工程放大提供依据。笔者认为原位观察和计算机模拟是研究其机理的重要手段。描述多场过程是很困难的,基于“场”、“流”理论建模正逐渐受到研究者的重视。现有的化工反应和分离过程均可以表示为若干类“场”和“流”的组合,可以用形式类似的数学方程来描述,这为物理场强化化工过程的建模指出了研究方向。

### 2.2 物理场强化化工过程的研究

由于物理场强化化工过程的机理尚未完全解释清楚,为进一步提高化工过程传递的效率,也可考虑将若干个物理场技术联用,即若施加若干个外场协同,例如在超声波和微波的协同作用下,增强传递过程的推动力-热力学力则可以极大地强化过程。此外外场强化化工传递是最近发展起来的一门多学科交叉技术,应加强学科之间的交流与合作。

### 2.3 物理技术实验设备的改进及工业化设备的研究与应用

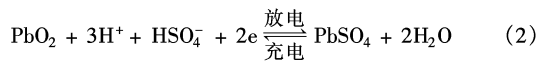
找到适宜的外场处理条件使化工传递过程按照要求加以调控,从而达到某种工程目的。目前这方面的工作只是处于各种假设和探索阶段,还不能对过程传递条件和设备进行较为准确的预计和设计,迄今为止仍没有一种方法在大规模传递过程中得到有效应用,经济型设备的开发和规模放大是当前面

临的主要挑战。今后还应进一步加强对物理场工业化设备的研究,解决相关的工程技术问题,以促进外场强化技术在化学工业中的应用。

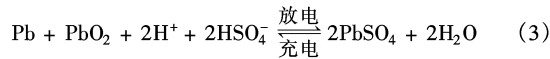
## 参考文献

- [1] Porez Cid B, Lavilla I, Bendicho C. Speeding up a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound[J]. *Analitica Chimica Acta*, 1998, 360: 35-41.
- [2] Saterlay A J, Hung Q, Compton R G, *et al.* Ultrasonically enhanced leaching[J]. *Ultrasonics Sonochem*, 2000, 7(1): 1-6.
- [3] Rege S U, Yang R T, Cain C A. Desorption by ultrasound[J]. *AIChEJ*, 1998, 44(71): 1519-1528.
- [4] Feng D, Aldrich C. Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 55(2): 201-212.
- [5] 杭方学, 丘泰球. 超声对穿心莲内酯溶析结晶的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22(4): 585-590.
- [6] 宗松, 叶国祥, 韩萍芳, 等. 超声波强化重质原油破乳脱水脱钙[J]. *石油学报: 石油加工*, 2007, 23(6): 75-79.
- [7] 孙宝环, 颜大椿, 乔文孝. 乳化原油的超声脱水研究[J]. *声学学报*, 1999, 24(3): 327-331.
- [8] 丘泰球, 胡松青, 谢雄飞, 等. 声场强化胶体物系澄清作用的研究[J]. *声学技术*, 1998, 17(3): 108-110.
- [9] Muthukumar S, Kentish S E, Ashokkumar M, *et al.* Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration[J]. *J Membr Sci*, 2005, 258: 106-114.
- [10] 刘广良, 朱之樾, 黄东涛. 空气隙膜蒸馏系统中超声应用研究[J]. *声学学报*, 2000, 25(2): 108-114.
- [11] Podolyak V, Schmucker U, Sperling S. Chemical-free water treatment for scales prevention in boilers[J]. *Chemische Technik*, 1999, 51(2): 84-90.
- [12] 李彦威, 梁素霞, 勾洪磊, 等. 超声波在电解氧化 Mn(II) 为 Mn(III) 中的应用研究[J]. *应用化工*, 2007, 36(11): 1072-1075.
- [13] Gogate P R, Pandit A B. Engineering design method for cavitation reactors[J]. *AIChEJ*, 2000, 46(2): 372-379.
- [14] Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts[J]. *Bioresource Technol*, 1999, 70(3): 249-253.
- [15] 李占臣, 韩雪, 张丽霞, 等. 超声辐射法降解废水中的二甲苯、苯酚和丙烯腈[J]. *化工环保*, 2007, 27(4): 305-308.
- [16] Li B, Xie Y, Huang J, *et al.* Sonochemical synthesis of silver, copper and lead selenides[J]. *Ultrasonic Sonochem*, 1999, 6(4): 217-220.
- [17] Oshima R, Yamamoto T A, Mizukoshi Y, *et al.* Electron microscopy of noble metal alloy nanoparticles prepared by sonochemical methods[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 12(1): 111-114.
- [18] 周伟伟, 李保国, 杜巍. 高压电场低温萃取法制备生物可降解骨架的胰岛素缓释微球[J]. *中国新药杂志*, 2005, 14(6): 717-720.
- [19] 左恒, 王贻明, 张杰. 电场强化铜矿排土场氧气传质[J]. *化工学报*, 2007, 58(12): 3001-3005.
- [20] 王发刚, 李瑞阳, 郁鸿凌, 等. 外加电场强化苯自然对流和沸腾换热的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2005, 26(2): 277-280.

(下转第33页)



总反应:



铅酸蓄电池的主要部件是正极板、负极板、电解液、隔膜或隔板、电池槽,此外,还有一些零件如端子、连接条、排气栓等。铅酸蓄电池经过一定使用期限后,或者由于使用不当导致损坏,铅酸蓄电池无法正常进行充放电工作,这时就报废了。常见的报废原因有极板的硫酸盐化、极板用板栅腐蚀、极板上活性物质软化脱落等。极板的硫酸盐化是在极板上生成白色坚硬的硫酸铅晶体斑点,充电时又非常难于转化为活性物质,达不到正常充电的目的,这种现象也称为不可逆硫酸盐化<sup>[5]</sup>。报废以后的铅酸蓄电池一般经过收集后,进行集中处理。

### 1.2 分选预处理

废铅酸蓄电池的分选预处理就是利用废铅酸蓄电池中各种物料各自物理特性的差异,通过机械的方式进行分离,以提供后续回收利用的效率。目前,主要有意大利 Engitec 公司开发的 CX 破碎分选系统和美国 M. A 公司开发的 M. A 破碎分选系统。整个废铅酸蓄电池通常由以下 4 部分组成<sup>[1]</sup>:废电解液 11% ~ 30%、铅或铅合金板栅 24% ~ 30%、铅膏 30% ~ 40%、有机物 22% ~ 30%。其中废电解液进一步处理后排放或回用;板栅主要以铅及合金为主

可以独立回收利用;有机物如聚丙烯塑料可作为副产品再生利用;铅膏主要是极板上活性物质经过充放电使用后形成的料浆状物质:PbSO<sub>4</sub>(约 50%)、PbO<sub>2</sub>(约 28%)、PbO(约 9%)、Pb(约 4%)等<sup>[6]</sup>,还可能含有少量 Sb(约 0.5%)<sup>[1]</sup>。

由于铅膏中含有大量硫酸盐,而且存在不同价态的铅的氧化物,因此,铅膏的回收利用通常是废旧铅酸蓄电池回用需要着重研究的难点<sup>[7-8]</sup>。铅膏的回收利用也是下面讨论的重点。

### 1.3 回收现状

再生铅火法熔炼的炉型主要有反射炉、回转短炉、鼓风炉等专业炉型。铅膏中 PbSO<sub>4</sub> 含量一般在 50% 以上,PbSO<sub>4</sub> 熔点高,达到完全分解的温度要在 1 000℃ 以上,是熔炼过程中产生 SO<sub>2</sub> 的主要原因。同时高温下造成大量的铅挥发损失并形成污染性的铅尘。国内小再生铅厂生产 1 t 铅一般能耗 500 ~ 600 kg 标煤,国内专业再生铅企业能耗在 130 ~ 310 kg/t,而目前国外能耗的一般水平达到 200 kg/t 以下<sup>[9]</sup>。

为了克服火法再生熔炼的高能耗、高金属挥发损失、高污染排放等缺点,国内外许多学者展开了铅膏脱硫转化工艺的研究<sup>[7-8,10]</sup>。常用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH 等脱硫剂将铅膏中的 PbSO<sub>4</sub> 转化为可溶的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及不溶的 Pb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 Pb(OH)<sub>2</sub> 沉淀。滤液中的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 冷却后得到 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 晶体,可作为副产品

(上接第 31 页)

[21] 梁运章,丁昌江.高压电场干燥技术原理的电流体动力学分析[J].北京理工大学学报,2005,25(增刊):16-19.  
 [22] 丁昌江,杨军,梁运章.高压电场干燥马铃薯的实验研究[J].食品科学,2004,25(5):43-45.  
 [23] 赵胜利,宣英男,黄勇.乙基胍乙基纤维素溶液的高压静电场纺丝[J].高分子材料科学与工程,2004,20(2):151-154.  
 [24] Sahin. Effect of electrical field and temperature on the crystal growth rates of boric[J]. Acid Cryst Res Technol,2002,37(2/3):183-192.  
 [25] 王文才,蔡嗣经,黄万抚.液膜乳化液的离心-脉冲电场连续破乳[J].北京科技大学学报,2005,27(5):524-527.  
 [26] 刘保县,熊德国,鲜学福.电场对煤瓦斯吸附渗流特性的影响[J].重庆大学学报:自然科学版,2006,29(2):83-85.  
 [27] 柴诚敬.磁化技术在化工分离领域中的应用[J].化学工业与工程,1999,16(4):245-249.  
 [28] 周开学,卢贵武,宋吉华.磁场对水溶液结晶动力学影响的计算机模拟研究[J].水处理技术,1999,25(2):98-102.  
 [29] Yanagiya S, Sasaki G, Stephen D, et al. Effects of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 208:645-650.

[30] 崔国刚,孙巍,吴松海,等.磁场对丙酮-水-甲基异丁基酮萃取的影响[J].化学工业与工程,2007,24(3):218-221.  
 [31] 凌敏,翟婷,李利明.超声波微波辅助萃取法提取迷迭香酸的工艺研究[J].食品工业科技,2008(4):194-195.  
 [32] 黄校亮,刘岩,金丽.微波辅助蛋白质水解研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2006,26(4):53-55.  
 [33] 毕先钧,谢小光,洪品杰,等.微波场中甲烷部分氧化制合成气[J].催化学报,1999,20(1):73-75.  
 [34] 汤建伟,钟本和,许秀成,等.微波作用下的结晶过程分析[J].化工矿物与加工,2002(11):7-11.  
 [35] 吴华强,邵名望,顾家山.微波辐照方式对 CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子结晶度的影响[J].无机化学学报,2003,19(1):107-110.  
 [36] 赵杰,陈卫祥,李翔,等.碳负载尺寸可控的铂纳米粒子微波合成和表征[J].无机材料学报,2005,20(4):794-800.  
 [37] Zhu H, Zhang C, Yin Y S. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation[J]. J Crystal Growth, 2004, 270(3/4):722-728.  
 [38] 朱利亚,赵忆宁,赵辉,等.微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铯、铷、钨、钼的研究与应用[J].冶金分析,2005,25(5):12-14. ■