

声化学的研究与应用现状^①

熊大民

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要 阐述了声化学原理及其影响因素,介绍了目前所使用的各类声化学反应器,汇总了声化学的主要应用领域并列举了一些成功应用的例子,提出了声化学及其应用中存在的一些问题和个人的看法.

关键词: 声化学; 原理; 应用

中图分类号: O644.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2001)06-084-05

0 前言

声化学是一门新兴的交叉学科,主要指利用超声来加速化学反应或触发新的反应通道,以提高化学反应产率或获取新的化学反应物^[1].

声化学是一门很有发展潜力的学科,作为科学技术上的重大突破,被列入1987年科技重大事件之一.近年来在国内外有关声化学的研究及学术交流异常活跃,1994年创办发行一个国际性的声化学杂志(Ultrasonic, Sonochemistry).英国原子能管理局哈威尔试验所发起一项联合研究在化学工业中应用超声波的计划,并成立了超声化学协会,它将研究超声波对化学反应的影响,以确定超声波加速化学反应的技术由实验室规模放大到工厂规模的扩放原理^[1].可以预言,一旦声化学的研究取得突破并应用于工业生产,必将对化学界产生新的冲击波.

1 超声化学原理^[1~3]

超声作用可以促使常规条件下不能发生的化学反应发生或者提高现有的反应速度及反应程度^[1].但这些并不是声波直接作用于反应物质的结果,因为在液体中常用的只是低频的功率超声,其波长在10cm~0.015cm之间(对应的频率为10kHz~10MHz之间),远远大于分子的尺寸.一般认为上述现象的发生主要源于超声的机械作用和空化作用,是它们改变了反应的条件和环境的结果.

机械作用——将超声波引入化学反应体系,超声波可使物质作剧烈强迫运动,产生单向力加速了物质的传递、扩散,可代替机械搅拌,能使物质从表面剥离,从而使界面更新.

空化作用——将超声波引入化学反应体系,由于超声在液体中的空化作用,反应体系中将形成许多“热点”,其压力和温度可达数千个大气压和几千度的高温,致使反应物质电离或自由基化,这些自由基具有很高的活性,从而引发并加速一系列反应.空化是超声理论的核心,指的是液体中微气泡的形成与消失及这一过程所伴随的现象或特征.在液体中,往往存在一些肉眼难见的微气泡(空化核),这些气泡有些含有气体或蒸气,有些则是真空,大小不一.当超声作用于液体时,微气泡随超声的传播及振动而运动,在运动过程中,由超声质点振动产生的周期张力不断作用在微气泡处,使之不断张大或收缩,形成微小空腔,空腔运动到声场最强处以声波之频率振动,逐渐长大形成气泡.气泡长大至谐振(共振)体积时,由于谐振振幅的突然增大,致使气泡所受张力发生改变,达到气泡闭合所需的声压,在超声负压半周期,气泡发生闭合,向四周辐射压力波,该压力波引起的振幅将远远大于超声原有的振幅,于是周围气泡所受张力将在瞬间增大若干倍而发生破裂,这些闭合又辐射新的压力波,引发更大规模的气泡破裂,就象原子反应堆的链式反应一样,只是限于液体中存在的气泡是一定的,才不至于无限制的扩大闭合面.其实这个过程是极为

① 收稿日期:2000-01-16;

第一作者简介:熊大民,男,1976年生,硕士.研究方向:矿物化学处理.

短暂的,大约在几个微秒到几个纳秒之间,同时伴随着高温,局部温度可达 5000℃ 乃至 10000℃ 以上,温度变化率达 10^9 K/s,高脉冲压力可达 500 atm,以及放电发光现象.这就为促进或通启化学反应创造了一个极端的物理环境^[1-2].

虽然同为上述两种作用的结果,但声化学反应发生的原理在均相系统和多相系统中是不相同的.在均相系统中^[3],可以用热力学原理来解释.超声的化学效应来自空化气泡闭合时气泡内气体和蒸气的急剧升温,形成受激的高能分子或原子团.由于这一高温很快被周围环境所冷却,高能分子或原子团通过均键裂重新组合成为更小的分子,这就产生了声化学效应.在多相系统中,超声在液固界面吃的空化与在纯液体中是不同的.在紧靠固体表面附近,气泡闭合时产生微流冲击与激波损伤两种效应,它们对固体粒子表面产生局部斑蚀作用和推动粒子互相碰撞的作用.由此产生两种效果:一是清除粒子表面的钝化层,使反应粒子直接接触;二是高速碰撞的粒子增加了粒子的能量,使同类或异类的粒子互相结合的可能性也大大增加.与此同时,在超声机械作用下,物质的扩散速度成倍增加.上述这些也许就是超声能加速和通启化学反应的缘故.

2 声化学的影响因素^{[1][4]}

(1) 声场的频率:声场的频率对声化学反应有较明显的影响,一般情况下,脉冲声波比连续声波的效果要好些;声源的调制方式也很重要,脉冲的占空比在 1:1~1:1.5 时声化学反应有较高的诱发率.

(2) 声场的能量:声场的能量取决于超声换能器的功率,而它则是声化学反应的决定性因素.声化学反应的加速和启通源于超声的空化作用,只有当声强(声场的能量)达到一定程度时,才能使以声场频率振动的气泡发生闭合,声强越高,闭合的速度就越快,产生的压力波也越强,热点处的温度和压强也将更高,以及其它的一些空化效应也就越剧烈,从而触发和启通一系列的声化学反应.

(3) 溶液的温度:溶液的温度也是一个重要的影响因素.早年人们认为,温度升高,溶液的粘度下降,这样一来,空化核半径和声场的频率不合,从而促使能够发生空化效应的空化核数目下降,反应速度下降.近来的研究表明,溶液的粘度下降并不是主要原因,而是溶液的温度升高以后,在溶液中溶解的气体大量逃逸出去,结果造成空化核的生成量下降,反应速度下降.

3 超声化学反应器^[5-6]

声化学反应器一般包括电子部分、换能器部分、耦合系统及反应器部分.前面两部分基本上已经是定型的东西,只是在应用的时候选择何种型号而已,至于其本质特性,则属于超声学的内容,这里说的是声化学,故这两部分就不再叙述,只谈声化学反应耦合系统和反应器.

(1) 超声清洗器:这类反应器价廉易得,目前大部分的声化学反应都是用它来进行的.它一般是将一组并联的压电换能器置于清洗槽底部,槽内注入水等耦合液,然后将反应器置于耦合液中.超声波清洗器虽然可以用于声化学研究,但工业应用显然是不合适的.原因有二:第一,反应器远小于清洗槽,能量损失相当大;第二,由于反应器反应与耦合液之间的声阻抗差别很大,声波反射极为严重,如以玻璃为反应器,水为耦合液,其反射率高达 70%.不仅如此,做声化学也有很多局限性,一是声能密度小,对化学反应的影响有限;二是温度控制不方便;三是商品化清洗器的频率是不确定的,往往难以重复别人的实验结果.

(2) 杯式超声反应器:它最初的用途是粉碎细胞,与清洗器相比,有以下几个优点:能量密度较高,且能调节;频率固定可以进行更为定量和重复性实验;冷却液从扬声器中流过,可以精确控温达 ± 0.2 ℃.因仍要将反应器置于耦合液中,能量损失还是不可避免.

(3) 非变幅射式超声反应器:这一类型的反应器有专门为化学反应而设计的反应器,温度压力控制可以达到非常精确的程度.其耦合方式多种多样,既可以通过耦合液将超声传入反应器,也可以将换能器浸没在反应介质中,还可以安装在机械搅拌器上,在搅拌的同时,进行超声处理.这一类型的反应器可以更换换能器,以研究不同频率和功率下的超声效应.

(4) 探头插入式反应器:探头是一种变幅杆或聚能器,能使能量集中.在探头端面通常能达到大于

100W/cm²的声能密度,只要需要,可以做的更大,且功率一般连续可调.使用超声探头有以下几个优点:直接插入反应液,声能利用率高;通过变幅杆的聚能作用,使声能密度大大提高,可以实现许多在超声清洗器上难以实现的反应;可以连续改变功率以优化反应条件,然后根据声能密度精确设计反应器;易于控制温度、压力等条件;应当注意的主要是探头的密封问题,因为探头不能受力,否则,影响谐振.解决的办法有二:一是将探头插入用薄的隔膜封起的反应器;二是将反应器用螺口或螺钉固定于节点盘上.

(5) 连续反应器:该反应器有点类似于探头插入式反应器,区别在于连续反应器是连通的,从上到下有多个换能器且频率各不相同,能连续处理固—液相系统或液相系统,是工业应用的最佳反应器.

(6) 与光电结合的反应器:Rushing 等报道了将超声波引入电解反应还原多氯连苯的实例;关于与光结合方面,藤井敏昭已经发明了一种紫外线或放射线与超声波一起产生臭氧的装置,超声波的作用是喷雾和分散.

4 超声化学的应用^{[4][6~9]}

声化学的应用范围很广,若要将之归类的话,大致可以归纳为9大类,它们是:生物化学、分析化学、催化化学、电化学、光化学、环境化学、矿物化学处理、萃取与分离、合成与降解.

4.1 生物化学^[6]

超声在生物化学中的最早应用应当是用超声来粉碎细胞壁,以释放出其内容物.随后的研究表明,低强度超声可以促进生化反应过程,如,用超声照射液体培养基可增加藻类细胞的生长速度,从而使这些细胞产生蛋白质的量增加3倍.此外,超声在多肽的合成法中也有应用,在用木瓜酶合成甘—苯丙二肽时,超声可使二相反应介质——水及石油醚很好地混合乳化,增大反应界面,从而使二肽的产率比不加超声时提高了5倍.用20kHz、强度为40W/cm²的超声波处理过的酵母可作为甾醇花酶使角鲨烯环化生成对映异构的甾醇.另一个富有成效的研究领域是超声激活固定化酶.超声波的这些作用被认为主要是超声促进了生化反应的传质过程的缘故.

4.2 分析化学^[7]

近年来,在固态核磁共振技术中超声辐照已被用来使谱线变窄,这一技术被称为声致变窄(SIN),它比磁角自旋MAS技术更方便实用.例如,用20Hz的超声辐照悬浮于四氯化碳中的硫酸铝,其Al四极共振光谱的半峰宽为170Hz,而用MAS技术所得的同一谱线的半峰宽则为660Hz.

在气相色谱中用超声脱气改进固定相涂布的均匀性已成为常规操作技术.在分析土壤中的农药残留量时,超声萃取可使农药萃取完全,提高分析结果的准确性.而在矿样分析时辅以超声脱气可减少溶样时间.

4.3 催化化学^[7]

在催化剂的制备中,常用到超声波,超声波的辐照可以增加催化剂的表面积使活性组分分散更均匀,催化活性增强.如美国Suslick等人发现,用超声处理镍催化剂,可以实现烯烃的常温常压加氢,在超声波作用下,用镍催化剂的烯烃加氢反应活性可增大10⁵倍以上,用20kHz的超声活化羰基铁催化剂,在室温下使戊烯-1异构为戊烯-2反应速度提高了10倍;印度Ravindran用超声处理氧化铬—氧化铝催化剂,使孔体积增加9%,表面积增加40%.超声处理铝—镍催化剂可加速噻吩氢解;日本神户钢铁公司用28kHz频率、1W/cm²功率的超声处理,使废气氧化氮的催化剂再生;超声可大大促进相转移、催化反应.二甲苯胺与氯代烷在干燥的甲苯中,使用KOH和聚乙二醇甲醚为相转移催化剂,在超声作用下,40℃反应4h,产率可达98%,而常规方法反应48h,产率只有70%.

4.4 电化学^[7]

将超声辐照用于电化学过程,可保持电极的清洁,使电极表面脱气,同时还能改善传质这些优点使电化学过程更为有效.如改进电镀层的附着性、硬度和光洁度等,并使电镀在较低的电流密度下完成;超声对电解也有作用,如苯乙酸盐的Kolbe电解反应,通常在啞啞存在下才能反应,但使用超声时就可以不用;电解氯化钠制备氯气时使用超声可使电流效率提高3%,同时释放氯气的速度明显增加;罗马尼亚最近发明

了一种制备铅酸蓄电池电解液的方法,能使电池的寿命延长2倍,容量增加32%。

4.5 光化学^[7]

光化学是一种有效的合成手段,若配合超声照射,则可增加反应效率。例如,在0.2%的光敏物质Ti₂存在下,紫外辐射可以有效地分解五氯化苯,若再辅以超声照射,则分解效率可增加大约20%,这可以归因于声化学的三种效应,表面清洁、颗粒尺寸减小及传质能力增加。

4.6 环境化学^[7]

超声在环境化学方面也有很多应用,主要有:污水处理、废气处理、空气处理。超声声场可使气溶胶凝集,气体净化;以超声照射空气饱和的污水,可使污染物发生分解。在旋风分离器之前,把工业废气用超声处理,能提高除尘效率,对水泥厂和硫酸厂均有重要意义。日本日立公司将超声与离子交换树脂相结合,用于核动力厂的污水处理。超声雾化器可以为干燥的居室环境增加足够的湿度,如果雾化器配有臭氧发生器,还可以起到杀菌作用。超声也许将成为环保中的一种不带来新的污染的污染处理方法。

4.7 萃取与分离^{[4][6]}

超声对固体和液体的穿透本领很强,所以它对固体和液体介质很适用,对固体的溶解有独到的特点——超声促溶,加速萃取和分离。利用超声能快速的从水果中提取果汁;从植物中提取生物碱、糖苷和芳香物质;从生物细胞中提取类脂、酶、病毒和抗原等活性物质;从油菜籽中提取油;从液体中脱除气泡或水份等。

湘潭大学化学系的袁谋村等曾就超声在固态天然物中液体或固体组分的提取和液态天然物中固体和液体组分的提取中的作用做过研究,得出超声溶剂提取法比其它经典方法如直接浸泡法、加热蒸馏法、水蒸汽蒸馏法及索氏提取法等时间短、方法操作简单、提取率更高等优点。把该提取方法应用于制药行业也许是个不错的方法。超声能提高过滤速度,减少对滤器的清洗;超声能影响结晶过程,加速成核作用,获得细小均匀的结晶,同时对实现连续、自动结晶过程有促进作用;美国H. S. Muralidhara对超声脱水和干燥方面进行过报道,超声脱水已应用于纸张、硅胶、矿浆和有机淤泥等物料的脱水干燥。

4.8 合成、聚合与降解^[7]

已有大量的研究报道表明,超声在化学合成方面有惊人的作用。在有机合成方面已成为常规合成技术,如格林试剂的合成中,传统工艺需使用严格干燥的乙醚且需加入少量碘作诱导剂,而在超声照射下,只需普通试剂级乙醚而无需干燥。反应的诱导期也大大缩短至几秒;用镍粉催化的烯烃加氢反应,在超声照射下,反应速度可以加快10⁵倍以上。

无机合成方面目前做得最为出色的当属美国的Suslick K. S.,他发现,超声能在常温常压下引发那些通常只在高温高压下才能进行的反应,如过渡金属的羰基化反应及无定形金属粉末的合成等。

高强度超声可以产生两种似乎很矛盾的效应——聚合物的降解和单体的聚合。功率超声可以使高聚物发生降解,这一方面是由于超声加速了溶剂分子与聚合物分子之间的磨擦,从而引起C-C键的裂解,另一方面则是由于超声的空化效应所产生的高温高压环境导致了C-C键的断裂。较之其它降解法,超声降解所得到的产物的分子量分布窄小,纯度高。例如,在超声作用下,石油的裂解可以在800℃的过热水蒸汽下进行,比常规的裂解炉,该装置可以节省大量能量,且无结焦出现。

超声场中单体的聚合反应通常是不是由于空化效应产生的局部高温所形成的自由基引发的。德国的Hengliem首次实现苯乙烯与聚甲基异丁烯酸共聚物。较之用普通化学方法合成的聚合物,分子量均匀,反应过程速度加快。

4.9 矿物化学处理^[8-9]

声化学在矿物处理上也有一定程度的应用,主要用途是选矿、湿法冶金和贵金属(金、银等)的提取。一切过程都是在液相中进行,其原理可能与超声空化之机械效应、热效应等有关,机械作用可以加强搅拌,使传质能力提高;产生的高温高压有助于加速和启通一系列反应的进行。

吴始清等研究了使用超声影响饱和气体的浮选矿浆的选别情况,所用超声的频率为35kHz,得出的结论是该方法浮选速度快,药剂消耗量少,应用前景可观,但还有很多工作要做^[8]。

北京矿冶研究总院赵文焕做过超声强化浸出(PUL法)金的生产应用可行性研究,他认为:该实验所用的强化反应釜完全可以起到强化浸出的作用,它可以使易浸金矿石中的金强化浸出0.5h,与常规浸出22h金的浸出率相当,达到93%~95%,对难浸金矿石中的金强化浸出0.5h,金浸出率较常规浸出22h金的浸出率提高21%~24%,强化浸出1h提高38%,达到90%^[9].作者曾把超声用于碱性氧化砷黄铁矿和黄铁矿,结果表明超声能够促进和加速该类反应.实践表明,将功率超声应用于矿物湿法化学处理将是完全可行的.这对于我国矿产资源尤其是稀贵金属资源日渐贫乏、矿石品位逐渐降低、矿石的难处理性日益提高的情况来说,无疑是一个好消息.

声化学在矿物处理上的作用是毋庸置疑的,目前要做的是如何选择适当反应器,研究不同固液比、不同颗粒大小、不同矿物性质等所对应的最佳超声功率,使之能迅速应用于生产.

5 问题和展望

引发声化学反应的声强临界值相对来说是比较高的,且该临界值对于不同的介质和外部环境是不相同的,因此,要发展声化学为一种工业技术方法就必须去开发大功率的超声设备,并研究不同介质和外部环境所对应的临界功率.另外,就声化学本身而言,近几年的大量研究发现,使人们窥一斑而欲见全豹,但许多反应机理研究得尚不深入,换句话说就是还不太清楚,许多问题还有待进一步探讨.例如,在多相条件下,空化效应和均相中动力学过程有很大的不同:在均相液中,空化气泡的内坍塌是各向均匀的,坍塌终止后的空化核仍是球形的,但在多相条件下气泡将是不对称坍塌,产生一个直射向固相表面速度极高的射流,可在固相表面造成点蚀.一般认为,这种点蚀是化学活性很高的区域,对多相条件下的声化学反应有强烈的促进作用,但至今仍缺乏一些系统的定量化描述.还有,对于高聚物的接枝,一般反应液的浓度不能太高,否则反应速度急剧下降,原因是什么也不太清楚.上述问题都是一些将来声化学研究的发展方向,这些年来的研究成果表明:随着基础研究的进一步深入及大功率超声设备的出现,声化学及其工业应用的前景将是美好的.

参考文献:

- [1] 应崇福.超声学[M].北京:科学出版社,1990.12.
- [2] 刘岩,蔡伟民.超声波·空化核·声化学[J].应用声学,1998(6):26~27.
- [3] 赵逸云,冯若等.频率对声致羟自由基形成的影响.化学通报[J],1994(8):26~29.
- [4] 袁谋村等.超声溶剂提取方法研究[J].湘潭大学自然科学学报,1992(4):43~46.
- [5] 成昌梅.声化学反应器[J].化学通报,1992(6):43~45.
- [6] 丁东.声化学:前景广阔的新科学[J].现代化工,1993(2):35~36.
- [7] 宋波.超声化学研究动向[J].化学通报,1999(8):16~18.
- [8] 吴始清,钟明.超声波对浮选矿浆分选的影响[J].国外选矿快报,1996(16):19~22.
- [9] 赵文焕.超声波强化浸出(PVL法)金生产应用可行性研究[J].矿冶,1996(4):40,51~54.

The Application Situation and the Future of Sonochemistry

XIONG Da-min

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract This paper expounds the principle and affective influence factor of Sonochemistry, introduces various kinds of Sonochemistry utensils, lists some main application fields of Sonochemistry and cites some successful applied examples, brings up a few existing questions and personal points of Sonochemistry and its application.

Key words: Sonochemistry; principle; application