

文章编号: 1000-3630(1999) 04-0180-05

# 功率超声在分离纯化中的应用<sup>\*</sup>

胡松青, 丘泰球, 张喜梅, 姚成灿

(华南理工大学轻化工研究所, 广州 510641)

摘要: 本文通过引用功率超声在化工分离纯化过程中应用的各种实例, 较为详细地介绍了超声空化效应对萃取、结晶、凝聚、过滤与脱水、吸附与脱附等单元操作的影响。

关键词: 功率超声; 分离纯化; 空化效应

中图分类号: T B559 文献标识码: A

## Appliance of power ultrasound in separation & purification

HU Song-qing, QIU Tai-qiu, ZHANG Xi-mei, YAO Cheng-can

(Light Chemical & Engineering Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract:** In this Paper, examples are quoted from appliances where power ultrasound has been used in separation & purification of chemical engineering. The effects of ultrasonic cavitation on extraction, crystallization, coagulation, filtration and dew ater, adsorption and desorption are intrduced in detail.

**Key words:** power ultrasound; separation & purification; cavitation effects

### 1 引言

功率超声指的是利用超声振动能量来改变物质的结构、状态、功能或加速这些改变的过程。作为超声波的主动应用, 功率超声在工业上的应用在 50 年代就已取得了较大的发展, 如今它的应用已遍及到化工、冶金、食品、医疗、机械等各个行业, 特别在化学工业中发挥着相当重要的作用。功率超声在化工分离纯化过程中的应用有超声强化萃取、结晶、凝

聚、过滤与脱水、吸附与脱附等。

功率超声对化工分离的强化作用来源于超声空化, 超声空化是指液体中的微小泡核在低频高强超声波作用下被激活, 它表现为泡核的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学过程, 空化泡崩溃的极短时间内在空化泡周围产生高温高压(最高温度可达 5000K, 最高压可达  $5 \times 10^7$  Pa), 并伴有强烈的冲击波和速度极快的微射流产生。超声空化引起了湍动效应、微扰效应、界面效应、聚能效应, 其

\* 收稿日期: 99-04-13; 修订日期: 99-05-04

作者简介: 胡松青(1972-), 男, 硕士, 助教

中湍动效应使边界层减薄,增大传质速率;微扰效应强化了微孔扩散;界面效应增大了传质表面积;聚能效应活化了分离物质分子;从而从整体上能强化化工分离纯化过程的传质速率和效果<sup>[1]</sup>。

## 2 超声强化萃取

### 2.1 固-液萃取

固-液萃取在食品化工中通常被称为提取,即用合适的溶剂从物料中提取有用成分,一般采用热处理或机械搅拌来加强该过程,已发现应用功率超声能显著强化和改善提取过程。超声的微扰效应增大了溶剂进入提取物细胞的渗透性,加强了传质过程;超声的另一作用是超声空化产生的强大剪切力能使植物细胞壁破裂,使细胞容易释放出内含物,这点已从超声提高甜菜蔗糖提取速度的研究中得到证实。超声强化固-液萃取也应用于从中药中提取生产水杨酸、氯化黄连素、岩白菜宁等药物成分。室温下通常用于提取岩白菜宁的酒精回流法在超声作用下,一半的提取时间内能获得高于50%的提取产量,有效的质量传递和细胞破裂又一次被证明是强化提取的主要原因<sup>[2]</sup>。

有人研究了从脱脂大豆中提取蛋白过程中超声的作用。20kHz、50W的声场辐照能改善豆浆连续提取工艺,它超越了以往任何一种可行性技术,获得了高效提取,并且该技术已扩大到实验工厂。制造速溶茶的第一步是从茶叶中提取茶固形物,再用喷雾干燥法除去纯茶叶溶液中的水后所得的粉末就是速溶茶。在60 min时应用超声可以使提取量提高20%,超声提取比常规的热提取更有效,并且缩短了提取时间,大部分物质在过程的前10min内就被提取了<sup>[3]</sup>。

高血压胃蛋白酶是在把乳液加工成芝士过程中使用的一种重要原料,可以从哺乳动物的胃中提取得到,应用19.2kHz、3.34W/

cm<sup>2</sup>超声作用45min成功地提高了提取产量,不加超声时150g牛胃只能提取30.60g胃蛋白酶,而超声提取可达47.81g,并且超声提取法与普通方法相比,蛋白酶的活性略有提高<sup>[4]</sup>。

在化工过程中应用超声强化固-液萃取的实例有:1.用苯等8种溶剂提取油页岩中的沥青质时,在50kHz、400W的声场作用下,提取速率相当于索氏提脂法的24倍;2.用氢氧化钠和氯化铵混合溶液浸取含锌17.3%的锌矿中的锌时,用22kHz、100W的超声可以大大加快浸取速率;3.频率20kHz、功率100W和600W的声场辐照可以提高正己烷提取粉末状除虫菊花中除虫菊酯的速率;4.24kHz±2.5kHz、120W的超声辐照应用于甲醇提取环境样品中的苯并芘(a)时,有真空升华法无可比拟的提取速率;5.用18.5kHz、250W的高强度大单头插入式超声场可以提高氰化法浸取黄金的速率;6.20kHz的超声用于提取益母草总碱时提取高于一般回流法所得,并且缩短了提取时间。回流法提取2小时后的提取率为0.176%,而超声法提取40min后提取率可达0.248%。

### 2.2 液-液萃取

液-液萃取涉及到两个互不相溶的有机相和水相之间的质量传递过程。由于超声波的空化作用所引起的界面效应增加了两相间的接触面积,而空化崩溃时冲击波引起的湍动效应消除了两相交界的阻滞,从而增加了液-液萃取速率。对于一般受传质速率控制的液-液萃取体系来说,超声波的作用十分显著,特别在有色冶金工业中金属的液液萃取过程应用合适的超声频率和功率作用时,可以大大加强其分相速度和提高萃取速率:用1MHz、0.2W/cm<sup>2</sup>的超声辐照15min,可使应用酸性磷酸萃取剂分离Mo和W的分相速度加快4~5倍;用20kHz、19W/cm<sup>2</sup>的超声辐照可以使Ga的萃取速率提高15倍;用

20kHz、47W 的超声辐照, 并伴以机械搅拌可使 Ni 的萃取速率提高 4~7 倍<sup>[5]</sup>。

### 3 超声强化结晶

大量实验研究表明, 功率超声既可以使饱和溶液的固体溶质产生迅速而平缓的沉淀, 又可以强化晶体生长。早在 50 年代用 10kHz 的超声辐照普鲁卡因溶液与盘尼西林盐混合物, 可以获得细小而均匀的普鲁卡因盘尼西林晶体沉淀物, 粒度分布为  $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ , 而采用常规方法获得的产品粒度为  $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。在熔融金属的冷却过程中用超声作用有两个好处, 即除气和获得较小的晶粒, 并且在超声波的作用下, 形成的晶核进入振动状态, 从而加速生长过程。对碳钢的超声处理表明, 它可使晶粒尺度从  $200\mu\text{m}$  减少到  $25\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ , 碳钢的延展性增加 30%~40%, 机械强度提高 20%~30%。对金属锌冷却结晶的研究表明, 超声处理可使其临界切变应力强度提高 80%, 而且, 在频率为 25kHz、强度为  $50\text{W}/\text{cm}^2$  的超声波作用下, 金属锌的晶形由圆柱形改变成均匀的六角形。

溶液结晶在有机可溶性物质和无机盐类的分离和纯化方面有着十分重要的作用, 它不仅可以把溶质以固体状态与溶液分开, 而且由于不同晶体具有不同的晶格, “格格不入”, 因此它还可以用于纯化晶体物质。丘泰球等人<sup>[6,7,8]</sup>在国家自然科学基金的资助下, 成功地研究了超声对蔗糖溶液结晶动力学的影响, 他们从超声对过饱和溶液的物理性质、晶核形成、晶体生长三方面的影响对该课题进行了系统的研究, 研究结果表明: 在外加声场作用下, 过饱和溶液的电导率增大、粘度下降、成核诱导期缩短、稳定性下降。从而有利于蔗糖过饱和溶液析出晶体。超声空化的聚能效应能给过饱和溶液提供能量, 提高整个系统的振动能, 并且界面效应降低了结晶能, 结果是蔗糖过饱和溶液在介稳区就可以实现

初级成核。与其他刺激起晶法和投种起晶法相比, 超声成核所要求的过饱和度较低, 所得的晶核较均匀、完整、光洁, 晶核和成品晶体尺寸分布范围较小, 变异系数较低。蔗糖晶体生长过程中应用超声辐照有正反两方面的作用: 一方面超声空化产生的湍动效应能减薄边界层厚度, 提高传质速率; 另一方面超声空化泡崩溃时产生的微射流对晶体表面有凹蚀作用, 强度过大还会击碎晶体。因此晶体生长时超声作用与晶体尺寸和空化泡大小关系有关, 当晶体尺寸比空化泡半径小时, 超声促进晶体生长; 而当晶体尺寸大于空化泡半径时, 超声破坏晶体生长。

王伟宁等<sup>[9]</sup>将频率为 33kHz、功率为 250W 的超声波引入碱式氯化镁 ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 的结晶过程, 使过饱和溶液诱导期缩短, 结晶过程由 12h 变为 4h, 并且超声波频率越高, 成核速度越快, 诱导期越短, 结晶完全所用的时间也越短。其他还有超声波强化硝酸钾、乙酰胺、酒石酸钾钠等溶液结晶的实例。

在食品冷冻、冷藏工业中, 冰晶体的形成过程对食品原料保持原有的质量十分重要。例如软水果(草莓)在冷冻时, 由于食品细胞材料内形成的小粒状冰晶体继续长大, 晶体粒度增大时, 他们会破坏部分细胞壁, 即破坏了原材料的部分结构。从水开始结晶成冰到食品完全冷冻需要一个相当长的“膨胀时间”。在超声作用下能产生更多更均匀的冰晶体, 缩短了膨胀时间, 冰晶体的最终尺寸减少, 对细胞的损坏也就变小了。超声对影响冰冻糖果制造的研究结果表明, 超声辐照所产生的冰晶体的粒度明显减少, 在固体中分布更均匀, 这就使冰冻糖果比常规产品更坚硬, 增加了产品在消费者中受欢迎的程度, 并且使冰冻糖果与木质手柄结合得更牢固<sup>[10]</sup>。

### 4 超声凝聚

人们早在 40 年代就应用超声强化气溶

胶中悬浮物的聚沉作用,并在美国掀起了一股遍布全国的“超声热”。但是由于超声设备的限制,这股狂热很快就冷下来了,直到60年代随着先进的超声设备出现,超声聚沉就开始应用于腐蚀性气体的沉降、碳黑和CaCO<sub>3</sub>的沉降、水泥粉和焦油粉末的回收、鼓风机气体的清除、冶金炉排放烟气处理等。

为了解释超声诱导小颗粒聚沉的现象,即声场凝聚效应,科学家提出过许多假设模型。一般认为超声凝聚是这样一个过程:当超声波通过有悬浮粒子的流动介质时,其中的悬浮粒子开始与介质一起振动,但由于大小不同的粒子具有不同的相对振动速度,粒子将会相互碰撞、粘合,体积和重量均增大;其后由于粒子变大已不能跟随声振动运动了,而只能作无规则的运动,继续碰撞、粘合、变大,最后沉淀下来。而Kotyasov和Newton<sup>[11]</sup>指出,上述模型只能解释多尺寸悬浮体的声场凝聚效应,而对单一尺寸悬浮体系不具有说服力,据此他们提出了以颗粒集体作用的模型为基础的声场凝聚效应解释。该模型不单只考虑两个颗粒间的相互作用力,而是考虑所有颗粒间的整体作用力。在声场作用下,分散质颗粒密度增大区域内,分散质对分散相的有效截面积减少,导致了分散相相对于颗粒的流动速率增加,伴随着速率升高的是分散质之间的挤压力升高,从而固体颗粒密度进一步提高,结果加速了聚沉过程。根据这一模型推导出了一系列悬浮系统不稳定增量与超声频率和超声功率之间的关系式,并且得到实验事实的验证。

近年来,作者所在的科研小组对超声强化溶胶聚沉进行了研究<sup>[12]</sup>,研究结果表明,由于超声空化能破坏水化层,增加胶体颗粒碰撞机会,适宜的声场参数能有效地强化原糖溶液和老抽酱油中亲水性胶体的聚沉,特别在絮凝剂存在下作用更加明显。并且超声辐照对糖浆气浮分离也有积极作用<sup>[13]</sup>。

## 5 超声强化过滤和脱水

在化工分离过程中常常要对混合物进行过滤,以剔除固体粒子,纯化溶液。常规的过滤方法往往会导致微小颗粒堵塞过滤器,必须经常更换过滤膜。超声辐照有两个特殊的效应有利于改善过滤技术,其一是声场凝聚效应可以引起细小粒子的聚集,从而加速了过滤速率;其二是超声聚能效应为系统提供了足够的振动能,使部分粒子在滤液中处于悬浮状态,从而为洗涤提供了更自由的通道。有研究表明:超声强化过滤(即“声学过滤”)能使含水分50%的煤浆的含水量迅速降低到25%,而常规过滤最小只能达到40%。用电场和声场联合强化过滤的“电声过滤”则可以使煤浆干燥程度又增加10%。当把电声过滤技术应用于从果肉中过滤苹果汁时,果肉的含水量由最初的85%降到38%,而常规法只能将含水量降到50%<sup>[14]</sup>。

在煤炭、矿产及化学工业中,用沉降、过滤等方法分离得到的固体物料在干燥前必须尽可能的脱除物料中的水分,为干燥步骤节能。声场具有强化传热、传质作用,Swamy等人研究了在139dB(约100W)、98kHz的高强度声场辐照下,用离心脱水的方法脱除用水饱和的菱铁矿、沙和锯木屑等物料中的水分,结果表明:当离心脱水加以声波作用时,在不同的条件下可以比不加声波的离心脱水法得到的最终含水量少25%~95%,临界温度也有所下降。

## 6 声场强化吸附与脱附

吸附与脱附已广泛应用于化工、食品、冶金等工业中,在分离与纯化方面发挥着日益重要的作用。吸附与脱附是一对互逆过程,在超声空化作用下,声场一方面增加了吸附质向吸附剂扩散的速率;另一方面降低了吸附质与吸附剂之间的范德华力。前者具有正效应,强化吸附;后者具有负效应,强化脱附。因

此选择适宜的声场参数可以分别强化吸附与脱附。

超声波强化吸附过程的研究有: 在功率超声作用下, 箱纸板和脱色硫酸盐纸浆吸附聚乙烯醇、乙酸-丁酸纤维素和葡萄糖的速率提高;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  处理后的土壤对磷的吸附量增大; 粘土和活性炭对亚甲基蓝的吸附量增大; 粉末状有机试剂和粉末状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对限量元素的吸附速率提高。不过也有研究发现用苯酚甲醛离子交换树脂 XAD-2(amberlite XAD-2) 吸附 4-(2-吡啶偶氮基) 间苯二酸 (PAR) 时, 20kHz 超声对吸附速率的影响低于 210rpm 机械搅拌的影响, 其中机械搅拌的吸附速率比超声快 2~3 倍。

超声波强化脱附过程的早期研究有: 碘从活性炭上脱附; Ag、Cu、In 等从 Ge 和 Si 上脱附, Krischer 和 Lichtman 研究了超声表面波诱导脱附, 并且观察到某些吸附物质的脱附归因于表面波的激发。近年来, 废水吸附剂的脱附再生研究较为活跃, 用活性炭和聚合树脂吸附除去废水中苯酚及苯酚取代物等有机水溶性污染物是一项简单而快捷的方法, 但是由于吸附剂与吸附质之间有较强的亲和力, 吸附剂的脱附再生仍是一道难题。苯酚脱附最常用的方法有热脱附和化学脱附, 但热脱附需要高温会导致再生后吸附剂交换容量降低, 而化学脱附使用了化学物质, 脱附后需两次分离。目前, Qin 等人报道了超声辐照下 CLTBP 树脂-苯酚系统脱附过程中吸附平衡的移动。Rege 等人<sup>[15]</sup> 研究了在 40kHz, 120W、1.44MHz, 100W 的声场作用下苯酚从活性炭上脱附时和 40kHz, 120W、40kHz, 60W 作用下苯酚从两种聚合树脂上脱附时脱附速率的变化。他们的研究表明在超声辐照下, 由于空化引起的微扰效应导致微孔扩散速率增大, 并且超声聚能效应降低了一级表面反应的反应活化能, 因此超声波能促使苯酚从活性炭和聚合树脂上脱附, 脱附速率明显增大, 并且在低温、使用充

气再生剂和高超声强度时应用超声脱附, 效果更为明显。

## 7 结 语

功率超声的应用常常能够弥补经典化工分离纯化技术的不足, 创造了一种新型有效的方法强化分离纯化过程, 它减少了过程时间, 并且增强了过程效果。无论从工业应用还是从学术研究出发, 功率超声在化工分离纯化过程中的研究前景将更加广泛。

参考文献:

- [1] 秦炜, 原永辉, 戴猷元. 化工进展[J]. 1995; (1): 1.
- [2] Y. Zhao, C. Bao, T. J. Mason. Ultrasonics, Int 91 Conf. Proc. Butterworths, London, 1991.
- [3] T. J. Mason, Yi Yuanzhao. Ultrasonics 1994; 32: 375.
- [4] S. M. Kim, J. F. Zayas. [J]. J. Food Sci., 1989; 54: 700.
- [5] 徐盛明, 张传福, 李作刚. [J]. 应用声学, 1995; 14(5): 29.
- [6] Qiu Taiqiu, Zhang Ximei, Li Yuehua. [J]. Int. Sugar Jnl, 1994; 96(1152): 523.
- [7] Qiu Taiqiu. Int. [J]. Sugar Jnl, 1993; 95(1140): 513
- [8] Qiu Taiqiu, Zhang Ximei. [J]. Int Sugar Jnl, 1996; 98(1176): 1176.
- [9] 王伟宁, 吕秉玲. [J]. 无机盐工业. 1990; (3): 27.
- [10] M. Wiltshire. Presented at Sonochemistry Symp, R. S. C. Annu. Congr, Manchester, UK(1992).
- [11] A. N. Kotyusov, B. E. Nemtsov [J]. ACUSTICA, 1996; 82: 459.
- [12] 丘泰球, 胡松青, 谢雄飞等. [J]. 声学技术 1998.
- [13] Zeng Sixixian, Qiu Taiqiu, Xie Xiongfei, et al [J]. Int Sugar Jnl, 1996; 100(1193): 221.
- [14] T. J. Mason, L. Paniwnyk, J. P. Lorimer [J]. Ultrasonics Sonochemistry 3, 1996: S253.
- [15] S. U. Rege, et al. [J]. AIChE Journal, 1998; 7: 519.