

多频超声辐照的声化学产额研究进展

胡爱军, 丘泰球

(华南理工大学轻化工研究所 广州 510640)

摘要: 声化学是一门新兴的交叉学科, 具有很多用途, 广泛地应用于医药、生物、海洋、航空、轻工、食品、化学、化工等诸多领域, 近年来对声化学的研究十分活跃。多频超声对声化学产额的影响是其中研究的热点之一。声化学反应的主动动力是声空化, 声化学产额与超声辐照频率有一定的关系。双频、三频正交超声辐照能显著地提高声化学产额, 具有明显的增强效应。文章综述了这方面的研究进展情况, 阐述了声化学产额的影响因素, 提出了目前所存在的问题并进行展望。

关键词: 声化学; 超声; 辐照; 多频

中图分类号: O644.3 文献标识码: A

Advances in research of sonochemical yield effect of multi-frequency ultrasonic irradiation

HU Aijun, QIU Taiqiu

(Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Sonochemistry is a new branch of chemistry with many applications in medicine, biology, marine science, aviation, food industry, chemical engineering, light industries, etc. Researches in sonochemistry are quite active in recent years. A topic of interest is the effect of multi-frequency ultrasound on the sonochemical yield. Double-frequency and three-frequency ultrasonic irradiation can significantly improve sonochemical yield with remarkable enhancement effects. This paper reviews progresses in this area, and analyzes factors that influence sonochemical yield, points out the existing problems, and presents prospects of the future development.

Key words: sonochemical; ultrasound; irradiation; multi-frequency

1 前言

声化学是 20 世纪 80 年代形成的一门新兴的交叉学科, 是一项促进化学反应的高新技术, 被列为 1987 年科技重大事件之一^[1,2]。近年来声化学的研究十分活跃, 已遍及到化学的各个领域, 如生物化学、有机合成、高分子的降解和聚合、分析化学、无机合成、电化学、光化学、立体化学、环境化学等, 广泛地应用于医药、生物、海洋、航空、轻工、食品、化学、化工等诸多领域^[1,3]。美国、英国、法国、日本等国都投入较大的人力财力, 试图尽快把实验室内取得的声化学研究成果工业化, 这已成为当前工作的新热点, 正在世界范围内受到极大的重视^[4]。应指出的是, 几乎在所有的声化学文献报道中, 基本采用单频辐照方式。有关双频、三频超声辐照的声化学反应规律的基础研究则主要是近年来由冯若教授及其课题组所完成, 但因其能显著地提高声化学反应的产额, 已引起人们的浓厚兴趣。本文综述了这方

面的研究进展情况, 以促进声化学理论和应用的进一步发展。

2 声化学反应的主动动力 声空化

所谓声化学, 主要是指利用超声波来加速化学反应或启通新的反应通道, 以提高化学反应产额或获取新的化学反应物。声化学反应不是来自声波与物质分子的直接作用, 因为在液体中常用的声波波长为 10cm ~ 0.015cm (相当于 15kHz 至 10MHz) 远远大于分子的尺寸。声化学的主动动力是声空化。

从物理学的角度说, 声空化是液体中气泡在声场作用下所发生的一系列动力学过程。当足够强度的超声波通过液体时, 在声波负压半周期, 存在于液体中微小气泡(空化核)会迅速长大, 在相继而来的声波正压相中, 气泡又绝热压缩而崩溃, 在崩溃瞬间, 气泡形成局部热点, 其温度高达 5000K 以上, 压力达 5×10^7 Pa 以上, 然后该热点随之冷却, 温度的时间变化率达 109K/s, 并在液体中伴随有强大的冲击波和时速达 400km 射流以及放电发光效应和使水分解产生 OH 和 H 的激活效应。这就为促进和启通声化学反应创造了一个极端的物理环境和条件^[5,6]。

收稿日期: 2001-06-01; 修回日期: 2001-09-12

作者简介: 胡爱军(1968), 男, 安徽人, 博士研究生, 主要从事声化学及其应用方面的研究。

另外, 超声波的机械效应和热效应对化学反应的贡献也不能忽略, 在某些情况下, 甚至主要是利用这些效应。超声波既是机械能量的传播形式, 那么与波动过程有关的力学量, 如质点位移、振动速度、加速度及声压等完全可能对超声效应的产生作出一定的贡献。超声波在传播过程中, 其能量被媒质吸收变成热能, 同样有可能产生化学效应^[1]。

3 单频超声辐照的声化学产额

在同样声强、声功率和辐照时间的条件下, 在低 MHz 范围内, 超声频率增高, 声化学反应产额降低。而在 20kHz~ 60kHz 之间这样的频率范围内, 超声频率增高, 声化学反应产额随之增加。为了解释这种表面上的不一致性, 需考虑泡核大小的最可几分布对声化学产额的影响。若想获得最大的声化学产额, 超声的共振频率应与液体样品中泡核大小的最可几分布相一致。任何偏离于该频率(高或低)都将会导致声化学产额的降低。由此, 单频超声辐照时的声化学产额的影响便可以得到解释^[7, 8]。

4 双频正交超声辐照的声化学产额

研究者普遍采用的超声双频正交方式有两种: X-Z 轴轴向双频正交和 X-Y 轴轴向双频正交, 其正交超声辐照系统示意图见图 1 和图 2 所示^[9~ 13]。一个千赫兹和一个低兆赫兹频率正交组合的超声辐照对声化学产额可产生增强效应。冯若等首次将 28 kHz 与 0.87 MHz 超声组合成 X-Z 轴轴向双频正交辐照系统, 并用电化学法与碘释放法对该辐照系统的声化学效应进行了实验研究, 结果发现, 该辐照系统给出的声化学产额远远超出两个单独辐照产额之和^[9]。陈兆华等用碘释放法研究了由 28 kHz 与 1.06 MHz 组成的正交辐照系统的产额, 结果表明该双频辐照产生的声化学产额远大于两个单频分别辐照产额之和^[10]。朱昌平等用碘释放法研究了 28 kHz 分别与 0.87 MHz、1.06 MHz、1.7 MHz 组成的 X-Z 轴轴向双频超声辐照的声化学效应。发现双频辐照增大声化学产额存在着明显的频率效应。在所研究的各种频率组合情况下, 双频同时辐照的合效应均明显大于各频率单独辐照效应之和, 例如 28 kHz 与 1.7 MHz 组合的双频辐照, 当取 1.7 MHz 超声强度大于 3 W/cm^2 时, 其合效应约为单独作用效应之和的 1.5 倍; 当 1.7 MHz 改为 1.06 MHz 或 0.87 MHz 时, 其合效应可接近单独效应之和的 2 倍。辅助频道使主频道声化学产额增强的贡献大小呈

$0.87 \text{ MHz} > 1.06 \text{ MHz} > 1.7 \text{ MHz}$ 。如取 6.63 W/cm^2 时, 它们对 28 kHz 超声声化学产额的增强大约为 5.5 倍、4.5 倍和 2 倍。它可解释为液体样品中原有空化核最可几分布的对应频率低于 870 kHz^[11]。

两个低兆赫兹超声束正交辐照同样对声化学产额可产生增强效应。朱昌平等选用 1 MHz 和 0.75 MHz 的两连续波超声束组成 X-Y 轴轴向正交辐照系统, 用碘释放法研究表明: 其声化学产额较之单独辐照明显增强。实验时将一束超声波的频率和声强分别保持在 1 MHz 和 4.5 W/cm^2 不变, 另一束超声波(T1)的频率为 0.75 MHz 并依次从小到大改变其声强, 当 T1 的声强足够大时, 双频超声联合正交辐照的产额高出单独分别作用产额之和近 8 倍^[12]。尹业高等用电化学法研究了采用两个低 MHz 超声束组成 X-Y 轴轴向正交辐照超声束系统的声化学产额。实验时将一束超声波的频率和声强分别保持在 1 MHz 和 4.5 W/cm^2 不变, 将另一束超声波(T1)分别取 0.75 MHz 和 1 MHz 换能器, 并依次从小到大改变其声强。每次取 25 ml 去离子水并用超声辐照 3 min, 用 DDS-1 1A 型电导仪分别测定每次超声辐照前后的电导率。结果发现, 两低 MHz 超声水平正交联合辐照的声化学产额显著地高于各单超声分别辐照的产额之和。当 T1 的声强足够大时, 双频超声联合正交辐照的产额高出单独分别作用产额和近 9 倍^[13]。

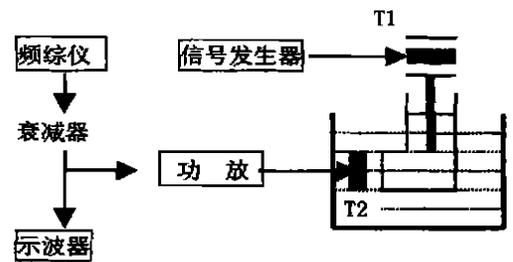


图 1 超声 X-Z 轴轴向双频正交辐照系统示意图

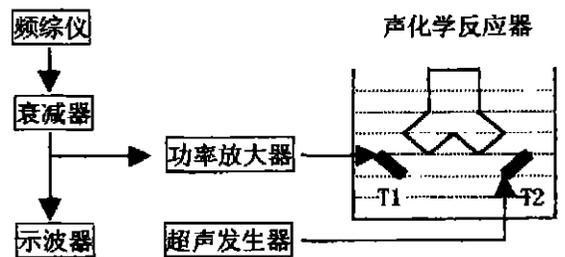


图 2 超声 X-Y 轴轴向双频正交辐照系统示意图

5 三频正交超声辐照的声化学产额

朱昌平等首次用碘释放法研究了三频正交超声辐照的声化学产额(实验装置示意图见图3)。结果表明三频正交辐照较之双频和单频辐照有更为显著的增强效应。在双频正交辐照基础上加入一束低MHz超声构成三频正交辐照,可使其声化学产额得到更大的提高,三者合作用结果大约为三者分别辐照产额之和的1.4~1.8倍。这一可喜的发现为提高声化学产额,增强声化学效应找到了又一新的途径^[14]。

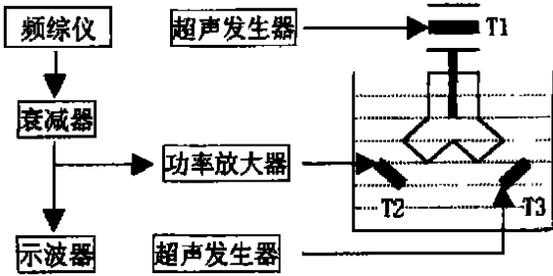


图3 三频正交超声辐照系统示意图

6 关于非同频超声正交辐照增强机理的解释

从收集的文献看,研究者认为,多频超声正交辐照能增强声化学的产额原因有二:其一,声化学产额源于超声空化效应,而超声空化的强弱以空化核数量的多少为前提。多频超声同时正交辐照时对样品的机械扰动较单超声独立作用明显增大,这就使得更多的空气从样品表面进入样品,从而导致样品中空化核数量增强,这就为获得强超声空化提供了可能。其二,声化学产额的提高依赖于有较多的空化核能产生内爆。多频超声束正交同时作用时,各自产生空化过程。当各自空化泡内爆时,会产生许多新的空化核,这些空化核不仅可供该超声束的自身再空化,同时也会为另一束超声作用提供新的空化核^[9-15]。

7 影响声化学产额的其它因素

影响声化学产额的其它因素有超声场的类型、声强、超声的作用时间、超声波的波形等。小尺度混响场所产生的空化产额比行波场大得多,比如823kHz、 $1\text{W}/\text{cm}^2 \sim 2\text{W}/\text{cm}^2$ 的超声辐照3分钟,所产生的空化产额是行波的5倍大。超声的作用时间一定,空化产额随声强的增大非线性增大。开始时增大较快,然后趋向一个极限(饱和)值,若继续增大声

强,从该最大值开始然后降低。超声刚开始作用一段时间内,声化学产额几乎随超声辐照时间线性增加。脉冲时间影响声化学产额,其在一恰当值时,产额最大,出现首先在混响场发现的脉冲空化峰现象。行波场和混响场的差别在于,声强较小时,脉冲空化峰尖;随着声强增大,空化峰变得平坦甚至消失。另外,小尺度混响场中,声空化的阈值声强下降;当声强大于阈值时,声化学产额随声强而增加,出现陡然上升的拐点(行波场则趋向饱和)。理论分析表明,阈值下降时由于混响场的声能密度增大;声化学产额随声强变化的拐点则来源于声波辐照压力对液体表面的干扰^[8,16]。

8 存在的问题及展望

声化学是目前化学研究的前沿之一,它的发展正引起国内外广泛关注和重视。多频超声同时辐照对声化学产额的影响,是近几年才投入研究的一个新课题。双频、三频超声正交辐照可以使声化学产额显著提高,这一令人十分鼓舞的发现为增大声化学产额,增强声化学效应找到了又一新的途径,它有可能对迅速发展的声化学技术产生巨大影响。由于投入该项研究的时间不是很长,很多方面尚需进一步深化。目前的研究只处在通过实验发现多频超声正交辐照对声化学产额的增强效应,并给出定性解释的阶段。关于不同频超声正交辐照时,频率与声化学产额之间的定量关系以及其增强的机理有必要进行进一步的探索。非正交多频超声束同时辐照对声化学产额的影响及其影响的机理还不清楚,进行有关研究也是有必要的。尚需加强多频超声辐照的应用研究和相关的超声波发生器、换能器、声化学反应器等方面的研究。随着研究的不断深入,必将推动声化学理论和应用的进一步发展,并将对相关行业产生重要的影响。

参考文献:

- [1] 冯若,李化茂.声化学及其应用[M].合肥:安徽科技出版社,1992.4-5.
- [2] 邝生鲁,贡长生.声化学及其应用[J].化学通报,1990,53(6):23-26.
- [3] 赵逸云,鲍慈光,冯若等.声化学应用研究的新进展[J].化学通报,1994,57(8):26-29.
- [4] Suslick K S, Sonochemistry and its application [J]. Science, 1990, 247(4948): 1373-1375.
- [5] Suslick K S, Sonochemistry [J]. Science, 1990, 247(4949): 1439-1442.

- [6] Suslick K S, Doktycz S J, Flint E B, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry [J]. Ultrasonics, 1990, 28(5): 280-290.
- [7] J. L. Huang, R. Feng, C. P. Zhu. Low MHz Frequency Effect on a Sonochemical Reaction Determined by an Electrical Method [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1995, 20(5): 93-96.
- [8] Feng Ruo, Zhao Yiyun, Bao Ciguang, Sonochemistry in China [J]. Ultrasonics Sonochemistry 1997, 27(4): 183-187.
- [9] 冯若, 朱昌平, 赵逸云等. 双频正交辐照的声化学效应研究 [J]. 科学通报, 1997, 42(9): 925-928.
- [10] 陈兆华, 朱昌频, 赵逸云等. 用碘释放法研究低频超声的声化学产额 [J]. 声学技术, 1997, 16(4): 192-193, 197.
- [11] 朱昌平, 冯若, 陈兆华等. 双频辐照的声化学产额及其

频率效应的研究 [J]. 南京大学学报, 1998, 34(1): 93-96.

- [12] 朱昌平, 冉勇, 冯若. 非同频水平正交超声束的声化学效应 [J]. 声学技术, 2000, 19(2): 86, 89.
- [13] 尹业高, 朱昌平, 李良学. 双低 MHz 超声束水平正交辐照的声化学产率及其效应 [J]. 荆州师专学报 (自然科学版), 1998, 21(5): 50-51.
- [14] 昌平, 李林, 徐勇. 用碘释放法研究三维正交超声辐照的空化产率的增强效应 [J]. 荆州师范学院学报 (自然科学版), 1999, 22(5): 70-71.
- [15] Huang J, Feng R, Zhu C, et al. Low MHz Frequency Effect on a Sonochemical Reaction Determined by an Electrical Method [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1995, 2(2): 93-98.
- [16] 王双维, 莫喜平, 冯若等. 混响场中超声化学效应的研究 [J]. 声学学报, 1993, 18(2): 122-129.

(上接第 32 页)

4 结 语

本文提出了一种海洋宽带环境噪声场的数值模拟方法。在直径为 1.5m 的 24 元均匀圆环阵上, 对提出的方法产生的均匀噪声场数据进行了空间方位谱及噪声的空间相关性的验证, 其方位谱的逼真度较佳, 不均匀性在 1dB 以内, 空间相关性与理论模型一致, 本文提出的环境噪声场模拟方法是有效的。基于该方法产生的空间均匀噪声场设计的最优波束, 其处理结果已经得到了千岛湖湖上试验的验证。

参考文献:

- [1] 鄢社锋, 马远良. 圆环形声基阵低频超增益性能研究 [J]. 西北工业大学学报, 2002, 20(1): 79-82.
- [2] W. A. Kuperman, F. Ingenito. Spatial correlation of sur-

face generated noise in a stratified ocean [J]. J. Acoust. Soc. Am. , 1980, 67(6): 1988-1996.

- [3] B. F. Cron, C. H Sherman. Spatial correlation functions for various noise models [J]. J. Acoust. Soc. Am. , 1962, 34(11), 1732- 1736.
- [4] 张忠兵, 童立, 倪晋平等. 水声基阵设计中的噪声场数值模拟及其应用 [J]. 系统仿真学报, 2001, 13(5): 602-604.
- [5] 汪德昭, 尚尔昌. 水声学 [M]. 北京: 科学出版社, 1981. 216-224.
- [6] 王永德, 龙宪惠译. 自适应信号处理 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1991. 165-175.
- [7] D. C. M. Horvat, J. S. Bird, M. M. Groulding. True time-delay bandpass beamforming [J], IEEE J. Oceanic Eng. , 1992, 17(2): 185-192.

(上接第 60 页)

烧、无电磁干扰等优点, 所以将在很多方面取代传统的电磁式变压器, 其应用前景一片光明。

参考文献:

- [1] C. A. Rosen. Ceramic transformers and filter [C]. Proc. Electronic Component Symposium. 1956. 205-211.
- [2] K. Sakurial. S. Shindou, etc. Piezoelectric ceramic transformer Using radial vibration mode disks [C]. IEEE Ultrasonics Symposium, 1998. 939-944.
- [3] Burhanett in KOC, Sedat ALKOY, etc. A circular piezoelectric transformer with crescent shape input electrodes [C]. IEEE Ultrasonics Symposium, 1999. 931-934.

[4] Toshiyuki Zaitzu, Takeshi Inoue, etc. 2MHz Power converter with piezoelectric Ceramic Transformer [C]. IEEE Ultrasonics Symposium, 1992. 430-437.

- [5] C. Y. Lin, F. C. Lee Design of a piezoelectric transformer converter and Its Matching Networks [C]. IEEE Ultrasonics Symposium, 1994. 604-612.
- [6] Anita M. Flynn Fundamental limits on energy transfer and circuit considerations for piezoelectric transformer [C]. IEEE Ultrasonics Symposium, 1998. 1463-1471.
- [7] Masahito Shoyama, Koosuke Harada. Zero-voltage-switched push-pull DG-DC converter [C]. IEEE Ultrasonics Symposium, 1991. 223-229.