

超声场强化溶液结晶研究进展

胡爱军 丘泰球 阎杰 丁彩梅

(华南理工大学轻工研究所 广州 510641)

2001年7月26日收到

摘要 溶液结晶技术在很多领域有着广泛的应用。超声强化溶液结晶不仅可刺激结晶成核,而且也可提高结晶生长速率,控制晶体粒径的分布,提高产品的质量和结晶设备的生产能力,具有重要的理论和实际意义。本文论述了这方面的研究进展情况,并提出了存在的问题和展望。

关键词 超声场, 溶液, 结晶

Advances in the study of enhancement of solution crystallization by ultrasonic field

HU Aijun QIU Taiqiu YAN Jie DING Caimei

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

Abstract Solution crystallization techniques are used widely in many fields. With the enhancement by ultrasound, crystal particle size distribution can be controlled, and crystal nucleation and growth rate can also be improved, as well as the quality of product and production capacity of the crystallization equipment. So it has important theoretical and practical significances to study this technology. Advances are reviewed in this paper, and its problems and prospect are discussed.

Key words Ultrasonic field, Solution, Crystallization

1 引言

溶液结晶技术是一个重要的化工单元操作,是跨学科的分选与生产技术,20年来在国际上取得了一定的进展。不仅传统结晶操作技术与设备在不断更新,而且新兴行业,如生物工程与生命科学、材料工业、催化剂制造、能源与环境、信息与通讯、电子行业也都离不开结晶技术。结晶技术作为跨世纪发展的化工

技术,将成为21世纪高新技术发展的基础手段之一。

溶液结晶过程是物质从液态转变为结晶态的过程,要经历两个步骤:结晶成核和晶体生长。结晶成核是在过饱和溶液中生成一定数量的晶核;而在晶核的基础上成长为晶体,则为晶体生长。影响整个结晶过程的因素很多,如溶液的过饱和度、杂质的存在、搅拌速度以及各种物理场等。在工业结晶器中,追求高的晶

体生长速率是为了提高设备的生产能力,但实际上晶体生长速率通常受到所要求的晶体产品质量或设备结垢等问题的限制,不允许采用过份地提高过饱和度来提高生长速率,而要在适当的过饱和度下,寻求其它方法去推动晶体生长过程。应用超声场强化处理是一种方法,可望推动晶体生长过程,缩短结晶时间,控制晶体粒径的分布,提高设备的生产能力和产品质量,本文在阐述溶液结晶基本原理的基础上,论述了超声场处理的研究进展情况,以促进靠外力场强化工业结晶过程新方法的应用和溶液结晶理论的发展。

2 结晶的基本原理

固体晶粒的获得来源于两个步骤:结晶成核和晶体生长。结晶成核的速率公式为 $J_N = K \exp[-A/(\ln\beta)^2]$ 。式中 J_N —单位时间单位体积形成晶核的数量,可以用过饱和比 β 的函数表示。过饱和比定义为实际溶液浓度 C 与平衡浓度 C_s 比值。对一个给定的过饱和比,溶解度越大,成核速率越大。 K —动力学系数, K 值与溶解性有关; A —能量项能级。根据扩散理论,晶体生长速率为 $J_c = k(C-C_s)^n$, k —传质系数, n 值在 1-2 之间。由此可知,成核速率和结晶生长速率都依赖于溶液的浓度,因此物质的结晶受浓度控制。当浓度低于 C_s ,溶液未饱和,不可能结晶;浓度在 C_s 和 C_s^* (溶液中晶体出现时的有效浓度)之间,体系为亚稳定状态,除非过饱和比大于 1,否则成核速率太低,而不能形成晶体。但是如果在溶液中加入晶种,它即会生长。若浓度大于 C_s^* ,自发成核和晶体生长竞相发生(见图 1)。晶体粒径的分布主要由不同区域的滞留时间分布所控制。结晶成核、晶体生长区(图 2 的 II 区; β^* —结晶成核自发进行时的过饱和比)的滞留时间决定了粒径分布的宽度,而平均粒径是在晶体生长区(III 区)的滞留时间的函数^[1]。

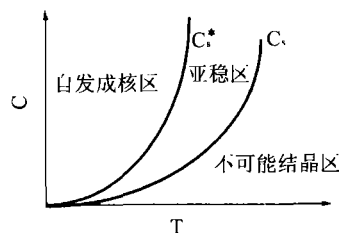


图 1 溶液浓度 C 与温度 T 的函数

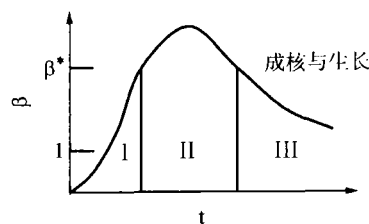


图 2 过饱和比与滞留时间 t (无晶种加入)

3 超声场强化溶液结晶

3.1 超声的空化效应

超声波是声波的一部分,是物质介质中的一种弹性机械波,其频率范围为 $2 \times 10^4 - 10^{13}$ Hz。超声波在物质介质中形成介质粒子的机械振动,这种含有能量的超声振动与媒质相互作用,能产生一些物理或化学效应。空化现象是其相互作用产生的物理效应的一种表现,指在超声场作用下,液体内部产生的空穴或含有的小气泡的振动、膨胀、压缩和崩溃闭合过程。空化过程分为稳态空化和瞬态空化两种类型。稳态空化是指寿命较长的气泡核在超声波的膨胀阶段其体积慢慢膨胀,而在压缩阶段则慢慢缩小。体积变化呈周期性振荡,同时可围绕平衡点作振动。瞬态空化是指超声膨胀阶段气泡急剧膨胀,而在压缩阶段急剧缩小。压缩为绝热过程,气泡被绝热压缩后急剧升温,直至崩溃并形成局部高温、高压;气泡压缩阶段急剧闭合,闭合时在液体中产生强烈的冲击波和微射流。另外,超声波对液体照射还能产生声致发光效应和使水分解产生 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 的激

活效应以及对表面有侵蚀、剥落、破碎的“界面作用”等^[2-4]。

3.2 超声强化溶液结晶的研究

超声强化溶液结晶的研究在国内外不是非常多,但已越来越受到一些科研机构和研究人员的重视,逐渐成为人们关注的一个热点。到目前为止,研究的重点主要集中在超声影响溶液结晶过程的应用和机理研究。

3.2.1 超声可以强化溶液结晶过程并已显示出优越性

超声波不仅能促进普通溶液的结晶,而且也加速超临界流体溶液溶质的结晶过程,在一些特定情况下,又可表现为促进溶质的简单聚集,即为沉淀。超声强化溶液结晶,可以控制晶体粒径的大小,使粒径分布均匀,在一些领域已显示出优越性。丘泰球^[5]研究了超声场对蔗糖溶液结晶成核过程的影响。结果表明,在超声场作用下,结晶成核过程可以在低饱和度和下实现,所得晶核较其它方法均匀、完整、光洁,晶粒尺寸范围分布较窄。将超声应用于味精结晶过程的实验表明,超声可减弱分子间作用力,降低溶液粘度,所需结晶浓度低,获得细小而均匀的晶体,而且晶体产量高^[6]。赵茜利用溶剂和超声波的协同作用,能在较缓和的条件下快速制备 β -D-葡萄糖^[7]。Spirov N.等报道,超声处理可使酒中引起混浊物质酒石酸氢钾快速结晶沉淀,沉淀时间由未经超声处理的4-10天减少至1.5-2小时,从而使酒快速澄清,改善酒的品质^[8]。王伟宁等^[9]将频率为33kHz、电功率为250W的超声波引入碱式氯化镁($Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$)的结晶过程,使过饱和和溶液诱导期缩短,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。其它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。食品工业中与结晶相关的一个重要的领域是水冷冻过程中冰晶的形成。一些食品在冷冻保藏过程中因冰晶的形成并长大,导致细胞壁破裂内容物外出,物质结构部分或

全部破坏,从而失去质构上原有“新鲜”的品质。超声处理可使形成的冰晶小而均匀,减少或防止食品的质构被损坏^[10]。在某些食品制造中,蔗糖晶体粒径的控制非常重要。常规的蔗糖从浓溶液里结晶的方法,导致粒径大而不均匀,通过超声处理却可以避免这种现象的产生,使粒径的大小均匀一致,从而有利于食品的品质^[11]。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的更牢固^[12]。超声强化结晶过程已被证明是改变许多食品特性的非常有用的工具,如膳食脂肪、巧克力、冰淇淋的特性修饰等^[13]。种分过程是拜耳法生产氧化铝的关键工序之一,如何强化种分过程,缩短分解时间,提高分解率,对提高企业经济效益具有重大的现实意义和广阔的应用前景。赵继华利用超声波在溶液中的空化机制,研究了超声波处理原液对种分的影响,发现能够明显促进成核,大幅度缩短分解时间,提高分解率,是一种简单方便又非常有效的措施^[14]。在制药行业中,为了得到细小而均匀的颗粒,已将超声结晶用于生产口服或皮下注射悬浮液药剂。Midler申请了一个用超声辅助结晶制药的专利,该专利描述超声不仅可以促进饱和溶液起晶,而且可以制得细小、均匀的药物晶体^[15]。对工业生产而言,超声辅助结晶或沉淀的一个重要好处是固定沉淀物不会在降温冷却管上沉积,因此可保证系统的冷却速率得到均匀分布。对于超声强化超临界流体溶液重结晶过程,方瑞斌等进行了研究,认为在戊烷改性的超临界二氧化碳溶剂体系中,超声振动对结晶速率有十分显著的提高作用^[16]。

3.2.2 超声强化溶液结晶过程的效果与超声参数和处理对象有关

丘泰球等将60°C下的过饱和糖液迅速冷却至40°C,并附加一个声场,过饱和糖液的稳

定性降低。声波频率高的诱导期长于声波频率低的诱导期；声波功率增大，诱导期缩短^[17]。赵茜总结了超声波应用于蔗糖、味精、谷氨酸、木糖醇等食品结晶的成核过程，然后以葡萄糖这种典型的具有同质异晶特性的食品结晶物系为研究对象，研究了超声波用于其中不同异构体成核的条件，得出了超声波用于食品结晶成核的一般结论：超声波应用于食品结晶过程成核时，对于过饱和溶液粘度较大的物系，一般应协同成核溶剂才能有效地促进成核，因为加入成核溶剂可大大降低物系的粘度并提高溶质的过饱和度，从而有利于成核；对于具有同质异晶特性的物系，其中某一异构体的成核应选择能使该异构体析出的溶剂作为成核溶剂或成核溶剂的一部分，如葡萄糖、麦芽糖等物系中 α 、 β 异构体的成核；对于氨基酸等两性物质的成核，则可在其等电点下用超声波刺激，并可视物系状况需要（溶液粘度较大时）加入成核溶剂^[18]。方瑞斌等对超声催化超临界流体溶液重结晶进行了研究，实验结果证明，当重结晶溶剂仅为超临界二氧化碳时，超声振动施加与否，对结晶速率影响不大，但超临界二氧化碳体系被戊烷改性后，超声对结晶过程有明显的强化作用，显著地提高溶质的结晶速率^[16]。

3.2.3 超声强化溶液结晶过程的机理探讨

超声应用于溶液的催化成核结晶已有很多实践并取得了很好的效果，其作用的机理大多认为是基于超声的空化效应，但并未得到一致的认同^[17]。丘泰球、张喜梅等^[18,19]系统研究了超声场对溶液结晶过程动力学的影响，观察到超声场对结晶成核过程有显著影响，诱导期大大缩短，输出功率越大，对晶核生成的强化作用越明显。认为这是由于声场的空化现象。在过饱和溶液中附加声场，会产生空化气泡，气泡的非线性振动以及气泡破灭时产生的压力，使体系各点的能量发生变化。体系的能量起伏很大，使分子间作用力减弱，溶液粘度下降，增加了溶质分子间的碰撞机会而易于成

核，且气泡破灭时除产生的压力外，会产生气泡云雾状，这有助于降低界面能，使具有新生表面的晶核质点变得较为稳定，得以继续长大为晶核。当晶体尺寸较小时，有声场作用下，质量的增重及粒度的变化都大于无声场作用下晶种的变化，而当晶体长到一定尺寸后，晶体尺寸开始下降，而质量的增加也减少。所以会出现这种结果，是由于晶体生长是在液-固系统中进行，在该系统中，空化气泡为非球形，而在靠近固体一侧为扁平形^[22]。空化气泡膨胀长大，很快崩溃，产生快速运动的液体流^[23]。这种液体流产生极大的冲击力。当晶体尺寸大于空化气泡数倍时，这种液体流射向液-固界面，在晶体表面产生凹蚀，甚至将晶体击碎。破碎后的晶体部分溶解，而大部分又作为新的晶种而成长为晶体。当晶体尺寸较小时，这种液体流速度较慢，可破坏双液层，使双液层减少，从而有利于溶质分子向晶体表面移动，促进晶体生长。但超声对晶体生长的促进作用只有在当晶种尺寸小于空化泡半径时才能发生。Van Hook 在论述晶核的生成时指出，声波辐照由于具有强烈的定向效应，有补充和加强为形成临界晶核所需的波动作用，故能加速起晶过程^[24]。赵之平等研究指出，超声传递效应对磷石膏晶体表面杂质层和气泡的清洗，使表面不断更新，加速了磷石膏晶体的成长，并使晶体在表面各个方向上成长速率的不均匀性受到抑制^[25]。方瑞斌等则认为超声能够促进超临界流体溶液溶质的结晶成核，提高重结晶速率，并不是由于超声的空化效应，因为在超临界流体介质中，超声的空化效应是不存在的。其强烈促进溶液成核结晶和结晶生长的作用机理可能来自超声场的“器壁效应”^[14,26,27]。

4 存在的问题和展望

超声技术是本世纪发展起来的高新技术，目前已引起前苏联、美国、德国、加拿大、日本、瑞士和中国等很多国家科技工作者的广泛

关注。超声强化溶液结晶过程的研究不仅有利于溶液结晶理论的发展,而且对提高结晶速率,缩短结晶时间,控制晶体粒径的分布,提高产品质量和结晶设备的生产能力具有重要的实际意义,已在一些领域显示出它的优越性。但由于超声处理溶液结晶过程影响的因素较多,如超声的频率、超声的功率、超声的作用时间等,再加上超声处理的效果与被处理的对象密切相关,若操作参数选择不当,不但不利于溶质的结晶过程和产品的质量,而且还会有相反的作用。超声技术是一门较新的多学科交叉的边缘学科技术,很多理论尚需进一步完善。其应用于强化溶液结晶过程,促进溶液结晶成核和结晶生长的机理,到目前为止还没有定论,尚需进一步的探讨。在很多溶液体系如一些食品溶液体系中的应用还处在经验的状态。超声参数和超声对被处理对象的特性所产生的影响之间的确切关系还没有建立,尚需加强这方面的基础研究。随着研究的进一步深入,超声场强化溶液结晶技术必将有广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 Mullin J. Crystallization. London: Butterworths-Heinemann, 1993. 68-78.
- 2 Lorimer J P, Mason T J. *Chem. Soc. Ser.*, 1987, **16**(2): 239-274.
- 3 Mason T J. *Practical Sonochemistry-A Using Guide To Applications in Chemistry and Chemical Engineering*. England: Ellis Horwood Limited. 1991. 29.
- 4 Macleay R Q, Holoroyd L V. *J.Appl.Phys.*, 1961, **32**(3): 449-453.
- 5 丘泰球. 声学技术, 1993, **12**(1): 15.
- 6 刘晓庚. 商业科技开发, 1997, (3): 32-33.

- 7 赵茜, 高大维. 应用声学, 1997, **16**(3): 26-30.
- 8 Spirov N, Goravon D, Lesichkov V. *Khranit Prom.*, 1973, **22**(5): 30.
- 9 王伟宁, 吕秉玲. 无机盐工业, 1990, (3): 27.
- 10 Action E, Morris G J. World Patent WO92/20420.
- 11 Roberts T, James M J. *Leatherhead Food Research Association(UK) Research Report*, 1992: 544.
- 12 Wiltshire M. *Sonochemistry Symp*, R.S.C. Annu. Congr, Manchester, UK, 1992.
- 13 Jullan D, McClemenis. *Trends in Food Science & Technology*, 1995, **29**(6): 293-299.
- 14 赵继华. 轻金属, 2000, (4): 29-32
- 15 Midler. US Patent 3510266, 1970.
- 16 方瑞斌, 赵逸云. 云南化工, 1998, (2): 21-23, 27.
- 17 丘泰球, 张喜梅. 甘蔗糖业, 1996, (2): 38-42.
- 18 赵茜, 高大维. 食品工业科技, 1997, (5): 71-72, 65.
- 19 Kapustin A P. *The Effects of Ultrasound on The Kinetics of Crystallization*. New York: Consultants Bureau, 1975. 36.
- 20 张喜梅, 丘泰球. 化学通报, 1997, (1): 44-47.
- 21 丘泰球, 张喜梅. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996, **24**(6): 107-111.
- 22 Mason T J, Lorimer J P. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. England: Ellis Horword Limited. 1982.
- 23 Fellix M P, Ellis A T. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**(2): 48.
- 24 [荷] 霍尼编, 杨倬, 吴广礼译. 制糖工艺学原理, 第二卷上册. 北京: 中国财政经济出版社, 1962. 115-221.
- 25 赵之平, 陈澄华, 王能勤. 化肥工业, 1997, **24**(6): 18-20.
- 26 Charpentier B A, Sevenants M R. *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography-Techniques and Application ACS Symposium Series 366*, Colorado U.S. 1988. 50-53.
- 27 陈钧. 全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 石家庄. 1996. 50-52.

(上接第 15 页)

际使用中还需设法提高接收信号的信噪比。

参 考 文 献

- 1 Piquette J C. *J.Acoust.Soc.Am.*, 1992, **92**(3): 1203-1213.

- 2 Piquette J C. *J.Acoust.Soc.Am.*, 1992, **92**(3): 1214-1221.
- 3 赵涵. 声学与电子工程, 1998, (2).
- 4 陈毅, 袁文俊, 赵涵. 声学与电子工程, 2000, (1).