

超声波强化超滤过程*

陈 健 肖凯军 郭祀远 李 琳

(华南理工大学食品与生物工程学院 广州 510640)

2001年10月31日收到

摘要 本文综述了超声波强化超滤的实验方法、超声波对超滤膜结构的影响及超声波强化清洗超滤膜等方面的研究进展。论述了超声波强化超滤的作用机理,声冲流和空化作用在超声波强化超滤中起到主要作用。

关键词 超声波, 超滤, 声冲流, 声空化

Ultrasonic enhancement of ultrafiltration

CHEN Jian XIAO Kaijun GUO Siyuan LI Lin

(College of Food and Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The experimental methods of ultrasound (US) enhancing ultrafiltration (UF), the influence of US irradiation on the structure of UF membranes and the efficiency of enhancement of cleaning of the UF membranes by US are reviewed. The mechanism of US enhancing UF is also outlined and It is believed that acoustic streaming and acoustic cavitation are key factors that influence the UF efficiency.

Key words Ultrasound, Ultrafiltration, Acoustic streaming, Acoustic cavitation

1 引言

超声波是一种频率大于 20kHz 的声波,其传播形式可分为两种情形:(1)低振幅传播,此时,超声波并不改变所通过材料的理化特性,超声波测量就主要是由这类超声波完成;(2)高能传播,此时,超声波对传播介质发生影响。在工业中可应用于清洁、强化抽提、强化扩散、乳化和脱气等^[1,2]。一般认为,超声波的作用可归纳为以下几个方面^[3]:

(1) 加热作用: 介质总体温度的上升是由于

吸收声波。

(2) 结构影响: 当流体放置于高强声场中时,动力搅拌和剪切应力将影响其结构特性。

(3) 压缩和松弛作用: 当高强声能波通过固体介质时,将会出现快速的压缩和松弛作用。

(3) 声冲流: 高强的超声波在液/固和气/固界面能引起比较强烈的流,称为“声冲流”。

(4) 空化作用: 在超声波压力场内,空化气泡的形成、增长和剧烈破裂以及由此引发的一系列理化效应。

超滤是小分子物质透过超滤膜的传质过

* 国家教育部科学技术重点项目(教材司[1999]284)、国家自然科学基金资助项目(2000628)和博士学科点专项科研基金(2000056117)

程, 作为一种重要的膜分离技术, 超滤已得到很广泛的应用。但是, 在实际应用中, 由于溶质在膜表面积聚而引起的浓差极化现象和主要由膜孔堵塞而形成的膜污染现象, 严重影响到超滤的分离效能。为了提高超滤操作的效率, 人们采用了许多不同的方法, 在控制膜污染方面, 主要措施有: 料液的预处理、选用改性膜、膜清洗和改变操作条件等^[4]。近年来, 采用脉冲电场的电超滤技术^[5]、使用不稳态流^[6]、脉冲流^[7,8]和气液混合流^[9]等技术均得到发展。而超声波在分离科学中的应用则是一个相对较新的研究领域。有研究表明, 超声波可用于透析操作中扩散速度的提高^[10], 有效地提高多孔介质中流体的流速^[11], 并可作为微滤操作的辅助强化手段以提高渗透通量^[5,12]。于是利用超声波强化超滤作为一种有效且具有潜力的分离方法, 已成为近阶段的一个研究热点^[13-19]。

2 超声波强化静态超滤

静态超滤是指料液整体相对于膜面而言保持相对静止的一种超滤形式。Simon 和 L.Penpenic^[13] 等人就超声波在强化静态超滤方面进行了研究 (图 1)。他们将超声波探头设置于超滤室内, 通过对比超声强化和经典的磁力搅拌强化超滤的研究之后发现: 超声能起到与机械搅拌相类似的作用, 提出了一个假想的“超声搅拌”的概念, 超声搅拌是由超滤室内由声冲流和空化作用而产生的类似机械搅拌的物理过程。在机械搅拌条件下, 超滤的传质系数 k 可与 Sherwood 数 (Sh) 进行关联求得,

$$\begin{cases} Sh = 0.87Re^{0.47}Sc^{0.33} \\ Sh = kb/D \end{cases}$$

式中 Reynolds 数: $Re = \omega b^2 / \nu$; Schmidts 数: $Sc = \nu / D$
而在超声搅拌下,

$$\begin{cases} Sh = 0.87Re_{us}^{0.47}Sc^{0.33} \\ Re_{us} = \omega_{us}b^2 / \nu = \alpha P_{us} \cdot b^2 / \nu \end{cases}$$

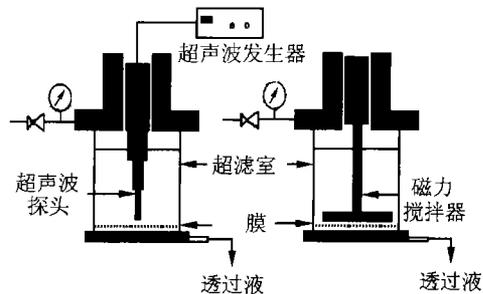


图 1 超声波强化静态超滤

上述式子中, ω 为角速度, b 为搅拌器的半径, ν 为运动粘度, D 为扩散系数。 Re_{us} 为超声条件下 Reynolds 数, ω_{us} 为相应超声搅拌的转速, α 为比例常数, P_{us} 为超声波功率。

上述公式预测的通量变化情况与实验结果相符合: 当超声波功率增加, 传质系数增加, 溶液的透过通量提高。

Simon A.^[14] 等人以 20kHz 声功率 40W 的超声波对 PBTk 膜进行 2 小时的处理, 发现膜的纯水通量没有变化, 经扫描电镜观察也没有发现膜表面有任何破坏的迹象, 表明超声波对这种膜材料没有影响。

为了获得超声波强化超滤的规律性的认识, 人们常采用分子量远大于膜截留率的葡聚糖溶液为研究对象, 以消除由于葡聚糖降解而引起的对实验结果的干扰^[13,14,16-18]。Simon A. 研究了超声波对 1% 的葡聚糖溶液 (分子量 2.6×10^5) 的超滤过程的影响, 发现经超声处理后, 溶液的透过通量提高了 3 倍, 溶质的截留率也提高了 80%。比较了连续和脉冲声场对溶液透过通量的影响, 发现, 虽然两种模式都能导致透过通量的增加, 但连续声场更为有效。而当施加脉冲声场时, 需经历 20 分钟时间, 才能达到使用连续声场时的相应的透过通量。此外, 他还研究了超声波功率对透过通量和截留率的影响。实验所采用的超声波功率范围是从 3W-16W, 发现在 5-6W 功率处存在一阈值, 当超声波功率低于此值时, 透过通量提高不多, 而截留率则维持在一个相对较低的水平; 当超声波功率高于此值时, 通量和截留率均随超声

波功率的增加而呈线性增长。

Yasuhiro Mukai^[15] 等人选用了蛋白质吸收率很低的多糖膜 YM30，以实现对乳清蛋白(分子量 67000)和鸡蛋清溶菌酶(分子量 14300)混合液的超滤分离。结果表明，二元蛋白质混合物的分离特性在很大程度上受膜面的流体动力学、溶液环境和膜对蛋白质的吸收等因素的影响。虽然通过增加膜表面的剪切应力的方法能提高膜的超滤速度，但这样会带来溶菌酶的截留率的上升，从而使分离的效率下降。而通过低频超声波作用，一方面超滤速度提高了 120%，另一方面膜对溶菌酶的截留率则保持不变。这是由于超声波提供的振动能量使大分子物质在溶液中处于悬浮状况，这样，水和其他小分子物质便能顺利地透过膜孔。可见，超声波可应用于提高二元蛋白质混合物的分离纯化效率。

3 超声波强化错流膜超滤

在错流超滤中，料液以与膜面平行的切线方向流过膜表面。Xijun Chai^[16] 等研究了低频(45kHz)的超声波对 1% 葡聚糖溶液透过 PAN 膜的错流超滤性能的影响(图 2)。发现超声处理对分子量较高的葡聚糖(分子量 2.0×10^6)溶液有较大的影响，膜通量提高幅度达 100%；而对水和小分子量的葡聚糖(分子量 2.0×10^4)则影响较小，膜通量几乎保持不变。研究者们还利用 GPC 凝胶渗透色谱法就超声波对葡聚糖分子本身的影响进行研究，发现若将超声波探头直接放置于溶液中，可导致葡聚糖的降解；若将相同功率的超声波探头放置于超滤装置外壁，使超声波穿过外壁而辐射到超滤组件中的葡聚糖溶液，则葡聚糖分子量几乎不变，这可能是由于超滤组件的不锈钢和塑料材料对超声波有一定掩蔽作用，使超声波实际作用强度有所下降。

T.Kobayashi^[17] 等报导了不同频率的超声波对 PAN 膜超滤性能的影响。研究者们发现，纯水的透过通量不受超声波频率的影响。而对

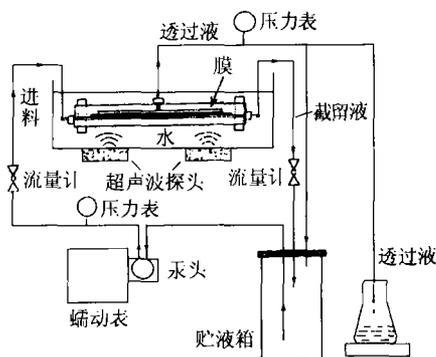


图 2 超声波强化错流超滤实验装置图

1% 的葡聚糖(分子量 1.0×10^6)而言，当施加较低频率的超声波(28kHz 和 45kHz)时，溶液的透过通量提高。他们采用了 2.5 W/cm^2 到 3.4 W/cm^2 范围内的超声波，发现透过通量随超声波功率的增强而提高；而在上述相同功率范围内，当使用频率高的超声波时(如 100kHz)，葡聚糖溶液的透过通量则保持不变，也不随功率的变化而发生改变。他们还观察到，用低频超声波(如 28kHz)处理，水浴中出现空化现象，而采用高频超声波(如 100kHz)，则没有观察到此现象，表明超声波作用引起的空化现象，是葡聚糖溶液透过通量提高的主要因素。

研究者还比较了三种不同的超声波传播方式对葡聚糖溶液透过通量的影响(图 3)：

结果显示：三种以超声波强化的超滤，其透过通量均比未经超声波处理的有显著提高。而又以第一种方式提高最多，第二种方式次之，而第三种方式强化作用最弱。这说明，透过通量的增加，不仅依赖于超声波的强度，而且还与其传播的方向有关。

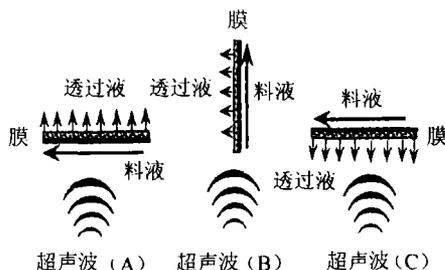


图 3 超声波三种不同的传播方式

4 超声波辅助清洗超滤膜

Xijun Chai^[18] 等用超声波辅助清洗被蛋白胨污染的超滤膜。研究者们选用了四种截留分子量不同的 PS、PAN、PVDF 超滤膜进行蛋白胨的错流超滤, 检验 45kHz 超声波处理对膜的清洗效率的影响, 并比较了当膜被蛋白胨溶液污染后, 用超声波清洗(将超滤装置放置于超声波清洗槽中)、用水清洗和在超声波作用下以水清洗等三种方式的清洗效率。发现: 在超声波作用下的水清洗方式是最有效的超滤膜清洗方法, 使用该方法对被蛋白胨溶液污染的 PS 膜进行清洗被污染的超滤膜几乎可完全清洗干净, 对 PAN15 膜, 清洗效率也达到 93%。

5 超声波对超滤膜结构的影响

超声波能明显改善超滤的效率, 但超声波在传播过程中携有能量, 可能对膜的结构产生影响。Isabelle Masselin^[19] 等人研究了不同孔径的 PES 膜 (PES3、PES10、PES30 和 PES100)、PVDF 膜 (PVDF40) 和 PAN 膜 (PAN40、PAN50a 和 PAN50b) 三种膜材料受超声波作用的影响, 他们以 47kHz 的超声波对浸泡于去离子水中的上述膜进行 2 小时的作用, 观测辐射后膜的纯水渗透系数变化率 ΔrLp 和膜的扩散曲折率参数 (即膜孔深度和膜厚度之比) 的变化率 $\Delta r(A_k/\Delta x)$ 。结果显示: 对 PES 膜, 经超声处理, 其 ΔrLp 值达 100% 到 10000%, 而 $\Delta r(A_k/\Delta x)$ 值也达 150% 至 500%, 显示此种膜已受到广泛的破坏。而 PES3、PES10 和 PES30 膜的 ΔrLp 和 $\Delta r(A_k/\Delta x)$ 值更大, 表明超声波对低截留分子量的 PES 膜的影响比高截留分子量的膜 (PES100) 更显著。以场发射扫描电镜 (FESEM) 观察膜的破坏情况, 发现 PES100 膜邻近的膜孔之间多处相连通, 形成长条的裂纹, 膜的孔径分布也向孔径增大的方向移动。

在相同条件下, PAN 和 PVDF 膜的扩散曲折率参数没有变化, 纯水通量的变化率也相

对较小 (从 10% 至 100%), 显示超声波对这两种膜的影响较小, 经电镜观察, 仅仅是 PAN50a 膜和 PVDF40 膜的边缘部分受到轻微的破坏。可见, 尽管超声波能显著改善超滤过程的分离效能, 但由于在一定频率下超声波可能会破坏膜材料本身的结构, 因此, 应用超声波强化超滤时须格外慎重。

6 超声波强化超滤的作用机理探讨

在超滤过程中, 当颗粒物质刚好悬浮时, 由搅拌和流体流动等因素引起的湍动力和重力达到平衡, 悬浮粒子分散于整个料液空间。当湍动力减弱时, 颗粒物质借助于重力作用将逐渐沉积于膜表面, 膜通量逐步减少。

一般认为, 超声波强化超滤的是基于以下几方面的机理:

(1) 声冲流能产生类似机械搅拌的作用, 超声波功率愈高, 声冲流愈强, 而由此导致的搅拌作用也愈强。这种搅拌作用一方面可减缓膜表面沉积层的形成速度, 另一方面又对已经形成的膜表面沉积层有冲洗和破坏作用, 使其重新分散于料液中。

(2) 存在于料液中的微气泡 (空化核) 在声场的作用下振动, 当声压达到一定值时, 气泡将迅速变大, 然后突然闭合, 由此产生瞬时高压和冲击波。由于存在跨膜压力差和液体自重, 空化气泡的闭合后, 可形成一个指向膜表面的射流, 喷射速度可达到 1000m/s^[12]。这种效应与高压喷射的效应相类似, 能对膜表面产生巨大的冲击作用, 显著减少膜的边界层的厚度, 并提高溶液的渗透通量, 但过强的作用又可能损伤超滤膜。

(3) 存在于膜孔内及膜与表面沉积层之间的缝隙内的微气泡, 在声场的作用下振动和突然闭合, 可直接击碎沉积层。溶液的渗透通量也因此得以提高。

综上所述, 可见, 声冲流和空化作用在超声波强化超滤中起到主要作用。

(下转第 39 页)

边界方程为基础, 本文推导出了求解小尺度阻尼封闭空间低频声传递函数的有限元素方程并编制了相应的计算机程序。在算例中, 首先使用该方法求解了一个矩形封闭空间的低频声传递函数。通过与模态叠加法进行比较, 验证了该方法的正确性。从结果中发现, 由于在高频部分声场模态数目密集, 因此, 受到计算量与计算精度的限制, 有限元素法不适合求解高频声传递函数。随后, 使用了一个实际意义的车体内腔中任意两点的声传递函数。这为下一步小尺度封闭空间可听化技术的推广使用奠定了很好的基础。

参 考 文 献

- 1 Kleiner K, Dalenback B, Svensson P. *J. Audio Eng. Soc.*, 1993, **41**(11): 816-875.
- 2 Granier E, Kleiner K, Dalenback B, et al. *J. Audio Eng. Soc.*, 1996, **44**(10): 835-849.
- 3 Kuttruff H. *Room Acoustics*, Fourth edition, New York: Spon Press, 2000. 59-88.
- 4 Easwaran V, Craggs A. *J. Sound & Vibration*, 1995, **187**(2): 195-212.
- 5 Petyt M, Lea J, Koopmann G H. *J. Sound & Vibration*, 1976, **45**(4): 495-502.
- 6 杜功焕等. 声学基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1986年7月. 197-200.
- 7 Morse P M, Ingard K U. *Theoretical Acoustics*. New York: Mcgraw-hill Book Company, 1968. 554-576.

(上接第 48 页)

超声波对超滤的强化的研究, 目前仍停留在探索阶段, 一方面, 超声波确可破坏边界层, 减轻浓差极化现象, 因而大大强化超滤过程, 使透过量显著提高; 另一方面, 超声波对膜和高分子溶质本身可能会带来破坏, 因而, 为了获得安全和高效的超声强化超滤方法, 大量的基础性研究工作仍有待进一步开展。

参 考 文 献

- 1 McClements D J. *Trends in Food Sci. & Technol.*, 1995, **6**(9): 293-299.
- 2 Bliz J. *Ultrasonics: Methods and Applications*. London: Butterworth Co. Ltd., 1971, 230-248.
- 3 Ensminger D. *Ultrasonics: Fundamentals, Technology, Applications*, 2nded., Marcel Dekker, New York, 1988, 184-204.
- 4 时钧, 袁权, 高从楷编. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001. 171-177.
- 5 Tarleton E S, Wakeman R J. *Fil.&Sep.*, 1992, **29** (5): 425-432.
- 6 Maranges C, Fonade C. *J.Membr.Sci.*, 1977, **2**(1): 35-41.

- 7 Najarian S, Bellhouse B J. *J.Membr.Sci.*, 1996, **114** (2): 245-253.
- 8 Finnigam S M, Howell J A. *Chem.Eng.Res.Des.*, 1989, **67** (3): 278-282.
- 9 Cui Z F, Wright K I T. *J.Membr.Sci.*, 1994, **90**(2): 183-189.
- 10 Floros J D, Liang. *Foodtechnol*, 1994, **48**(12): 124-131.
- 11 Muralidhara H S, Senepati N, Ensminger D, et al. *Filtr. Sep.*, 1986, **23**(6): 351-353.
- 12 Felix M P, Ellir A T. *Appl Phys Lett*, 1971, **19** (11): 484-487.
- 13 Simon A, Penpenic L, Gondrexon N, et al. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, **7**(4): 183-186.
- 14 Simon A, Gondrexon N, Taha S. *Sep.Sci.Technol.*, 2000, **35**(16): 2619-2637.
- 15 Yasuhito Mukai, Eiji Iritani, Toshiro Murase. *Sep.Sci. Technol.*, 1998, **33**(2): 169-185.
- 16 Xijun Chai, Takaomi Kobayashi, Nobuyuki Fujii. *J.Membr. Sci.*, 1998, **148**(1): 129-135.
- 17 Kobayashi T, Chai X, Fujii N. *Sep.Purif.Technol.*, 1999, **17**(1): 31-40.
- 18 Xijun Chai, Takaomi Kobayashi, Nobuyuki Fujii. *Sep.Purif. Technol.*, 1999, **15**(2): 139-146.
- 19 Masselin I, Chasseray X. *J.Membr.Sci.*, 2001, **181** (2): 213-220.