

功率超声在结晶过程中应用的进展^{*}

宋国胜^{1,2†} 胡松青¹ 李琳¹

(1 华南理工大学轻工研究所 广州 510640)

(2 华南理工大学分析测试中心 广州 510640)

摘要 功率超声在结晶过程中的应用研究促进了结晶技术的发展,丰富了功率超声学和相关学科相互交叉的学术内容。以实例陈述了超声强化溶液结晶过程在化工、食品和制药行业中的应用,从熔融结晶和电结晶两方面阐述了超声改善金属结晶,综述了高分子材料和生物大分子等聚合物结晶过程中超声波的应用,总结了超声波对纳米晶型材料制备和性能的影响,着重说明了功率超声在食品冷冻中冰结晶过程的研究现状和发展方向。最后,总结了超声对结晶的强化机理。

关键词 功率超声, 结晶, 强化

Advances in application of power ultrasound to crystallization

SONG Guo-Sheng^{1,2} HU Song-Qing¹ LI Lin¹

(1 Institute of Light Chemistry, South China Univ. of Tech, Guangzhou 510640)

(2 Analytical and Testing Center, South China Univ. of Tech, Guangzhou 510640)

Abstract Application of power ultrasound to crystallization processing not only promotes the crystallization technique but also enriches the academic contents on power ultrasound and the relative sciences. Applications of ultrasound in various crystallization processing, including the nucleation and growth of crystal in solution crystallization in chemical engineering, food engineering and medical engineering, the melting crystallization and electric crystallization of metal materials, the crystallization of polymer such as polymer materials and biological macromolecule, and the production of nanometer crystal materials are reviewed. The research of ice crystallization in food freezing enhanced by power ultrasound and its prospect were emphasized, and the mechanisms of crystallizations enhanced by ultrasonic wave were also reviewed.

Key words Power ultrasound, Crystallization, Enhancement

2006-05-29 收稿; 2007-10-24 定稿

^{*} 国家自然科学基金(20436020, 20506006)资助项目。

作者简介: 宋国胜(1966-),男,广州市人,工程师,博士研究生,研究方向:分离原理与技术。

胡松青(1972-),男,副教授,博士。李琳(1962-),男,教授,博士,博士生导师。

[†] 通讯联系人 E-mail: fesqhu@scut.edu.cn

1 引言

结晶是固体物质以晶体状态从均匀相析出的过程, 包括凝华结晶、溶液结晶和熔融结晶等。结晶不但是一个重要的化工分离与纯化单元操作过程, 广泛应用于制备各种生产生活资料, 而且, 结晶过程在特殊性能的晶体(如光学晶体和蛋白质晶体)的制备方面同样具有重要的应用价值。结晶是一个复杂的过程, 既关联两相平衡的热力学因素, 又涉及成核和晶体生长等动力学过程, 围绕如何快速有效地制备符合要求的晶体一直是结晶相关研究的主题。随着科学技术的发展, 各种技术手段逐步与结晶过程相互耦合, 以提高结晶速率和改善物质晶体质量, 如微重力结晶、高压结晶等。功率超声引入结晶过程也是其中的一种。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。功率超声与结晶过程相互耦合的研究也由来已久, 适宜的功率超声能通过影响结晶过程的热力学平衡和动力学过程, 控制结晶过程, 获得各种不同要求的晶体。近年来这方面的研究工作发展尤为迅速, 本文以实例为主综述了功率超声在各种结晶方法中的应用进展, 并总结了超声对各种结晶的影响机理, 特别是详细阐述功率超声在食品冷冻过程中的应用, 展望了今后在这方面的研究和应用。

2 超声优化溶液结晶以便得到颗粒细小又均匀的结晶产品

溶液结晶是指晶体从液体溶液中结晶析出的过程, 广泛应用于化工、食品、制药等行业, 超声优化溶液结晶在这些领域研究和应用也得到发展。王光龙^[1]等研究了超声对硫酸钙结晶过程的影响, 实验发现, 超声可使硫酸钙结晶

在相对低的饱和度进行, 从而缩短成核时间, 其作用与超声强度成正比; 在相同的结晶条件下, 超声改变了硫酸钙结晶量, 影响结晶在不同方向上的成长速度, 使硫酸钙结晶长宽比例缩小; 超声使硫酸钙结晶粒度分布范围变小和变窄; 超声显著增加硫酸钙的成核速率, 但却使结晶成长速率减少, 两者叠加的结果仍体现为结晶过程总速率的增加。王伟宁等^[2]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。在食品行业中, 溶液结晶是蔗糖、食盐和味精生产的必需过程, 而且, 超声优化结晶过程已被证明是改变许多食品特性的非常有力的工具, 以便达到改善食品品质的目的, 如膳食脂肪、巧克力、冰淇淋的特性修饰等^[3]; 超声场对蔗糖溶液结晶成核过程的影响研究结果表明, 在超声场作用下, 结晶成核过程可以在低饱和度下实现, 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, 降低溶液黏度, 所需结晶浓度低, 获得细小而均匀的晶体, 而且晶体产量高。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。在制药行业中, 获得粒度小而均匀的晶体颗粒有利于口服或皮下注射悬浮液药剂的制造, 功率超声强化结晶有望在这方面发挥作用。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 $5\mu m \sim 15\mu m$, 比常规方法获得的产品粒度降低 $5\mu m$ 左右。Midler^[4]所设计的超声辅助结晶制药专利设备, 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。

对工业生产而言, 超声辅助结晶或沉淀的一个重要好处是可以减缓晶垢在热交换器上的

沉积,提高热交换速率。实验研究表明,超声波提高成垢物质(如碳酸钙)的结晶成核速率,使成垢物质没有达到传热面时就提前结晶析出,这是超声波在制糖工业上减缓蒸发罐传热面上积垢形成的主要应用^[5]。

3 超声应用金属结晶以改善金属材料性能

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 μm 减少到 25 μm ~30 μm ,碳钢的延展性增加 30%~40%,机械强度提高 20%~30%^[6]。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 50W/cm² 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,超声作用也可以改善合金材料性能,在 Al-Si-Cu-Mg 合金体中共晶硅呈粗大片状,经超声处理后,合金中的共晶硅变短、细化,分布比较均匀,初晶硅的块度也明显细化,而且随超声波强度的增加,细化效果更加明显^[7]。

超声波还可以改善金属电沉积层的附着性、硬度和光泽度,在表面工程中有广泛应用前景。Kobayashi 和 Chiba 等研究在铜电极表面沉积镍微粒时,引入超声波能使沉积层更加光亮、均匀,并且可操作的电流密度容许范围更广,沉积速率受超声波频率影响^[8]。Richardson 等报道了利用超声电化学方法在银表面沉积组装 Ti-Pb-Sr-Ca-Cu 超导前驱体多层纳米膜时,表面涂层更为紧密,形貌质地更为均匀^[9]。虽然超声对电沉积过程的强化机理复杂,但是,对金属电结晶过程的强化应该是超声改善金属电沉积层特性的重要组成部分。超声波应用于金属结晶为金属材料的应用开辟了一条广阔的前景。

4 超声用于聚合物结晶以便调控聚合物的结构与性能

近年来,出现了一些新的成型加工技术,其中,在聚合物成型加工过程中引入超声振动是令人十分感兴趣的研究领域,引入超声振动最直接的方法之一是在挤出模头上施加超声波。与低频机械振动相比,超声波在介质中引起搅动、空化作用,并能引发化学反应,同时噪声比机械振动较低,更加值得关注的是可以利用超声对聚合物结晶行为的影响在加工过程中有效调控聚合物的结构与性能,所以,有关聚合物成型加工中超声效应的研究已越来越引起人们的注意。Huang MR 等人^[10]研究了超声辐照对聚丙烯晶型转变的影响,现在超声辐照下,可能由于超声波的冲击作用在成型口模处对挤出物施加压力,产生振动、分散、在熔体方向的牵引等共同作用,使得聚丙烯的 α 晶型部分转化为属于六方晶系的 β 晶型,一定程度上改善了聚丙烯材料的性能。国内也有超声效应对聚丙烯[PP]聚合物熔体结晶影响的报道,应继儒等^[11]发现,通过超声辐照,PP晶体中几个主要的晶面间距减小,表明经过超声作用,聚丙烯的晶体尺寸变小,推测其原因有可能是超声极强的挤压、冲击、击碎等作用导致了晶胞扭曲、偏斜,晶胞结构略有变化;虽然在超声对聚丙烯结晶有细化作用,但是,曹玉荣等^[12]发现,由于超声空化而导致聚丙烯机械化学降解、分子链断链、链规整性降低,以致于增大PP晶体的结构缺陷,结晶变难,其结晶度略有下降。

蛋白质是重要的生命物质,也是一种以氨基酸为单体的聚合物,随着后基因组时代的到来,解析蛋白质的空间立体高级结构,对生命起源和进化的阐明、新药的发明和理解药物的作用机制等都具有重要的意义,利用X射线衍射技术分析蛋白质晶体结构是解析这种重要的生物大分子结构的重要手段之一,获得一个良好解析度的晶体是进行解析的必要条件^[13]。

有研究^[14]表明, 超声作用能成倍增长溶菌酶的成核速率, 超声波作用有可能会在控制蛋白质结晶方面发挥更大的作用。

5 超声强化纳米材料结晶以增强它的机械、物理和化学性能

纳米材料具有强烈的量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、体积效应和表面效应, 在宏观上则表现出优异的机械、物理和化学性能。目前, 将超声波作用引入纳米晶体材料的制备过程往往能起到事半功倍的效果, 例如, 在电解法生产铜粉的过程中引入超声波作用可制备出纳米铜粉^[15]; 在超声作用下, 用尿素为沉淀剂可以获得一种重要的生物陶瓷晶体材料——针状的羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)纳米颗粒^[16]; 在透明玻璃陶瓷纳米材料 $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ 的制备过程中, 超声能强化 Zn 原子的重排、促进晶核 $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ 的形成^[17]; 此外, 还有超声强化制备纳米 TiO_2 、纳米 LaAlO_3 晶体的研究报道^[18]。

在纳米材料的制备过程中, 引入超声还可以改善纳米结晶材料的晶体结构和某些性能。Tetsu Ichitsubo 等^[19]用超声强化纳米金属玻璃晶体 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 的形成时发现, 在无超声作用时所得到的金属玻璃结构是不稳定的, 在超声作用下则能得到稳定的晶型金属玻璃。氧化锌(ZnO)薄膜是一种用途十分广泛的纳米材料。袁艳红等^[20]发现超声处理可使纳米 ZnO 晶体中产生氧空位, 使薄膜材料在 510nm 处出现绿色发光峰, 改变 ZnO 薄膜光致发光特性。超声有望在纳米材料的制备过程中发挥重要作用。

6 超声应用食品冷冻冰结晶以改善冷冻食品品质

在食品工业中, 冷冻食品具有减缓食品劣变及病原体微生物的生长、降低绝大多数生化反应速度的优点不用冷冻贮藏的方法保藏和运

输易腐食品具有重要的意义, 食品冷冻是重要的食品产业之一。食品的冷冻过程实际上主要是食品物料中水分的结晶过程, 但是, 由于水转变为冰晶体积膨胀的特殊物理性质, 较大冰晶体积的膨胀压力造成食品内在组织结构的破坏, 在一定程度上导致冷冻食品品质降低。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, 冰晶体粒度的增大破坏了部分细胞壁, 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”。超声波能促进冰结晶的成核和抑制晶体生长, ul-Haq 等^[21]发现一定强度的超声波作用能在枝状冰晶中产生裂缝, Hozumi 等^[22]的研究结果指出, 适宜参数(45KHz, $0.28\text{W}/\text{cm}^2$)的超声波能降低纯水结晶的过冷度, 促进冰晶形成。因此, 将超声波引入食品的冷冻过程, 有望缩短膨胀时间, 从而减少冷冻食品内部冰晶大小, 产生更多更均匀的冰晶体, 对细胞的损坏也就变小了^[23]; 另外, 仅仅在食品冷冻过程中施加超声波外场能量而不需添加任何添加剂, 符合现代食品工业发展绿色食品的方向。

超声强化食品冷冻冰结晶过程已有研究报道。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, 并且使冰冻糖果与木质手柄结合得更牢固, 增加了产品在消费者中受欢迎的程度。爱尔兰的 Sun 等学者^[24]根据功率超声所产生机械效应和空化效应的特点, 开展了利用超声波强化土豆的冷冻过程, 发现在 25KHz、15.8W 的超声波辐照下, 冷冻速率提高, 冷冻后土豆的微观品质提高。因此, 超声强化冷冻过程有望在食品冷冻和冷冻干燥过程中发挥重要作用, 但是, 在许多食品冷冻过程中可结晶水分存在于溶解有多种无机与有机化合物、小分子与大分子化合物的复杂溶液体系中, 而且, 在食品中这种复杂溶液体系存在于微尺度食品结构间隙中, 因此, 超声强化食品冷冻过程的

冰结晶过程不同于一般的超声强化纯水结晶过程,它以过冷度为推动力,存在于复杂溶液体系中的水在微尺度空间内的冰晶成核和生长,超声波对其影响机理远不是某种单一的效应,有必要深入研究和探讨,以促进超声食品冷冻的发展与应用。

7 超声强化结晶机理研究进展

早在1967年,美国学者 Hem 总结了当时存在的多种解释超声波作用下形成均匀、细小晶体的相关理论,如空化机制、机械搅拌、冷却效应、熔点升高、非均相成核等^[25]。时至今日,虽然功率超声相关理论有了长足的发展,并且超声强化结晶过程的研究和应用的领域也越来越广泛,但是,尚未建立统一的理论来解释超声强化结晶相关机理。不过,由于超声强化结晶过程的传声媒质主要以液体为主,因此,一般认为改善结晶过程和晶体性质是基于功率超声在液体中引起的机械效应、热效应和空化效应及其产生的次级效应。

机械效应是媒质随超声波振动而产生的。超声波在媒质中传播时,使媒质粒子作交变振动,引起相互靠近的柏努利力和由黏度的周期性变化而引起的直流平均黏滞力,在金属熔融结晶过程中,这种交互变化致使结晶过程中固-液界面正在成核、长大的晶胚脱落下来,被超声波振动作用下的合金液带到整个熔体的各个部位,从而改变了固-液界面的结晶方式^[26]。此外,有人认为^[27],在超临界流体中,超声促进溶液溶质的结晶成核,提高重结晶速率动力主要来自于超声机械效应的次级效应“器壁效应”。

热效应是超声机械能转变为媒质内能的过程,即大振幅振动在媒质中传播时会形成锯齿形波面的周期性激波,在波面处造成很大的压强梯度,因而能产生局部高温高压的特殊效应。袁艳红等认为,超声波作用下制备的 ZnO 薄膜光致发光特性变化的原因在于超声热效应

使薄膜晶格振动加剧,当晶格振动加剧到一定程度,晶格中的氧脱离格点形成氧空位^[20]。

空化效应是超声在液体媒质中传播时产生的一种效应,是指超声空化泡的形成、生长、振荡、崩溃一系列过程中所产生的物理、化学作用。超声强化晶核形成过程的机理大多认为是基于超声的空化效应^[28]。超声空化产生的微射流和冲击波可以破碎已形成的晶体,并可以加速物质的扩散过程,使固体颗粒得以及时分散,获得较小的晶体颗粒。此外,超声空化产生声化学反应对某些结晶过程也有一定的帮助。例如,在超声作用下的电解纳米铜粉的生产中,电解液中的水在超声空化效应的影响下分解成大量可以自由活动的活性 H 和 OH 自由基,阻碍了正常的电流运动,减缓了阴阳极反应,即降低了阳极 Cu 溶入的速度和阴极 Cu 析出速度,兼之超声空化作用的物理效应使之迅速分散,因而阻碍了 Cu 结晶的成长,使之维持在纳米粒度^[15]。

参 考 文 献

- [1] 王光龙,张保林. 应用声学, 2003, 22(4): 21-24.
- [2] 王伟宁,吕秉玲. 无机盐工业, 1990, 31: 22C-23.
- [3] McClemenis J D. Trends in Food Science & technology, 1995, 29(6): 293-299.
- [4] Midler. US Patent 3510266, 1970.
- [5] Chengcan Yao, Taiqiu Qiu, Ximei Zhang et al. International Sugar Journal, 1999, 101(1212): 602-605.
- [6] 赫冀成. 钢铁, 2005, 40(1): 24-29.
- [7] J.C. Colmenares, M.A. Aramendz, A. Marinas et al. Applied Catalysis A: General, 2006, 306: 120-127.
- [8] Kobayashi K, Chiba A, Minami N. Ultrasonics, 2000, 38: 676-681.
- [9] Richardson K A, deGroot P A J, Lanchester P C, et al. Journal Electroanalytical Chem, 1997, 420 (12): 21-24.
- [10] Huang M R, Li X G, Fang B R. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 56: 1323.
- [11] 应继儒,孙义明,彭少贤,等. 塑料工业, 2003, 31(9): 45-49.
- [12] 曹玉荣,李惠林. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 146-149.

- [13] Joseph R, Robert J. Collins, a Nancy A. Frhrman. *Journal Biology*, 2003, 142: 170-179.
- [14] Nanev C N, Penkova A. J. *Crystal Growth*, 2001, 232: 285-293.
- [15] 朱协彬, 段学臣. *上海有色金属*, 2004, 25(3): 97-99.
- [16] Liyun Cao, Chuanbo Zhang. *Ceramic International*, 2005, 31: 1041-1044.
- [17] Akihiko Nukui, Yoshio Bando. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 345: 148-152.
- [18] Jimmy C. Yu, Jiaguo Yu, Lizhi Zhang et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148: 263-271.
- [19] Tetsu Ichitsubo, Eiichiro Matsubara. *Acta Materialia*, 2004, 52: 423-429.
- [20] 袁艳红, 侯洵. *物理学报*, 2006, 55(1): 446.
- [21] ul-Haq E, White D A, Adeleye S A. *The Chemical Engineering Journal*, 1995, 57: 53-60.
- [22] Hozumi T, Saito A, Okawa S, et al. *International Journal of Refrigeration*, 2002, 25: 948-953.
- [23] Liyun Zheng and Da-Wen Sun. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 17: 16-23.
- [24] Sun D W, Li B. *Journal of Food Engineering*, 2003, 57: 337-345.
- [25] Hem S L. *Ultrasonics*, 1967, 10: 202-207.
- [26] Mauer FA. *Metallurgical Transaction*, 1991, 22B(B): 467.
- [27] Giuseppev, Luigial, Leonardor, et al. *J. Supercrit Fluids*, 2004, 29: 87-96.
- [28] Mason T J, Lorimer J P. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. England: Ellis Horaord Limited, 1982. 112-119.

2007 年声频工程学术交流会在长沙举行

中国电子学会 / 中国声学学会声频工程分会和天津声学学会联合举办的《2007 年声频工程学术交流年会》于 2007 年 10 月 23 日 -28 日在湖南省长沙市举行。声频工程分会的领导和团体会员及个人会员, 国内有关大学和科研院所的专家、学者和音响行业的企业、专家、工程技术人员 100 多人与会, 进行学术交流。

本会的副主任委员, 华南理工大学的谢波荪教授主持了开幕式 (主任委员沙冰因单位有重要事项处理, 委托谢波荪教授代作书面发言)。本会的副主任委员李晓东研究员主持了闭幕式, 并在会议上作了重要的讲话。他代表本分会和会务组向所有参加会议的代表, 以及赞助会议部分老同志差旅费的广州迪士普科技音响公司, 专门派人帮助做会务工作的迪斯公司和付出大量劳动的三所表示衷心的感谢。

面向 21 世纪的声学 - 学科的交叉和延伸, 除声频工程方面专家外, 全国声学界多个方面的专家、学者、工程技术人员和企业界的负责人汇聚在一起, 进行交叉的学术探讨和交流, 这是一次学科交流年会的初次尝试。相信声学学科将从中获得受益于与其它学科间广泛的相互渗透与启迪, 并在内涵上获得进一步的

拓展, 这有益于我们每一位声学工作者开扩自己的视野、拓宽思路、探索新的研究方法、增加知识的广泛性。这是一次相互学习、共同提高的很好的信息交流的机会。

本次年会的论文除了传统的电声新技术和声频工程技术以外, 还涉及到水声学、噪声与噪声控制技术、超声学等多种学科的文章。收入论文集的文章内容广泛, 新颖, 丰富、有深度。有理论研究的, 有产品开发的, 有声学工程设计的, 有声学测量和检测分析和声频技术应用等多方面的内容。

会议交流的文章有综述报告、电声器件、声频工程和设计、听觉与声信号处理、电声测量与标准、电声技术与应用、水声学、噪声与噪声控制技术、超声学等九个方面, 论文集中共收集了 80 多篇论文, 还有几篇论文是代表自印带到会议上来交流的。通过学术交流和研讨, 给大家提供了一些新颖技术和新的思路, 将对我国声学和声频界学术、技术、信息交流和传播起到积极推动作用。

(中国电子学会 / 中国声学学会声频工程分会)