

声化学研究的现状与发展

陈伟 梅滨* 范瑾初

同济大学环境科学与工程学院 (上海 200092)

摘 要: 80年代声化学作为一门边缘学科兴起,随即对其他诸多学科领域产生了广泛的影响。文章综合介绍了声化学作用成因、国内外应用研究现状及其发展前景。

关键词: 声化学 超声 超声空化

The Recent Research and Development of Sonochemistry

Chen Wei Mei Bin Fan Jinchu

Abstract: Sonochemistry sprang up as a frontier discipline in 1980's and it has an extensive effect on the other discipline fields subsequently. This article gives a comprehensive description of the function mechanism, recent application research conditions home and abroad and the development prospects of sonochemistry.

Keywords: Sonochemistry; Ultrasound; Ultrasonic Cavitation

1 概述

过去几年中,一大批合成及材料加工领域的化学家和工程师对功率超声的多种不同的应用产生了兴趣。超声的这些应用已经构成了声化学的一个分支。化学应用领域的一些新技术,如微波、电化学和光化学技术,均需要激发系统中一些特定的属性,如微波中的偶极子种类、电化学中的导电介质和光化学中的发色团。同这些新技术不同,超声技术只需要有液体存在便能传递声能,从而发挥作用。

声化学提供了一种促使和加速化学反应的独特方法。在化学合成领域,声化学有着广泛的用途,它跨越了有机金属的中间物和大多数类型的催化作用,包括相转移、固体载体类型和酶。而且,它能普遍提高多相反应效果。在冶金学领域,超声已被用来提高金属细晶化度,去除熔炼过程中的气体,减轻金属焊缝处压力,增加金属表面硬度以及提高金属挤压成型。更新颖的技术还包括利用超声雾化工艺生产大小均一的金属小球。

几乎任何一种电化学处理都可受益于超声。超声可以提高电流效率、阻碍电极变脏,这在电镀工艺上尤其明显。在食品领域,超声可作为一项新的主要辅助技术,用在食品的混合、均化、通风、干燥、冷冻和肉类软化等方面。另外,超声作为附加剂用在萃取处理上也多有报道。

在聚合物和塑料领域,超声被广泛用在材料焊接上。此外,超声还用在聚合物和塑料性能的改变、塑性的改良、表面的处理和活化、塑化处理等方面,甚至还用在材料的回收利用潜力的提高上。超声也正在被用于水处理、清洗处理(超声的使用已成功地实现了用水溶性洗涤剂取代氯化溶剂洗涤剂)、生物技术、表面镀膜、粉末技术和陶瓷制造等领域。

近来随着空气传播超声的产生及传送技术研究的进展,超声应用的领域已扩展到了烟气沉降、液体去泡,甚至颗粒悬浮等方面。现已有一些较大规模的超声装置可供声化学和加工处理的工业应用。

2 声化学作用的成因

功率超声通过空化泡的产生和破裂而提高液体中的化学反应。同其他声波一样,超声是由通过的传递介质分子产生的一系列压缩波和膨胀波进行传播的。在足够高的能量下,膨胀周期可超过液体分子的吸引力,从而形成空化泡。正是这些空化泡在连续压缩周期中的崩溃,产生了具有化学和机械效应的能量。空化泡崩溃时可产生 5000℃左右的局部高温和超过 101.3 MPa 大气压的高压。因此,液体介质中的声处理可认为是产生了遍及整个液体系统的高能量“热点”。

要理解空化泡崩溃效应是怎样影响化学处理的,则

第一作者简介:陈伟 同济大学环境科学与工程学院 97 级博士。

注:* 山西省教育学院

必须考察不同反应系统中空化泡崩溃可能产生的效果。在液体均相反应中,空化泡崩溃有两个主要效果。首先,空化泡内部不可能是真空,泡内一定会包含有液体介质或液体中溶解的挥发性试剂的蒸气。当空化泡崩溃时,这些蒸气承受的温和压力极度增加,蒸气分子将发生断裂,产生具有高化学活性的反应基,这些反应基再在空化泡内部或从泡内转移到本体溶液中参与化学反应。例如,水溶液经超声辐照产生氢氧基($\text{OH}^\cdot$)与氢基($\text{H}^\cdot$), $\text{OH}^\cdot$ 再两两结合生成过氧化氢(H_2O_2)。其次,空化泡的突然崩溃导致液体涌流充填空腔,这种液体涌流功效非常强大,它将在空腔周围的液体溶液中产生剪切力,从而使溶解在液体中的任何一种聚合物分子的化学键断裂。

在固液多相系统中,空化泡崩溃会产生有效的机械去污作用。靠近固体表面的空化泡崩溃产生不对称的液体涌流充填空腔,形成冲击固体表面的液体喷流,其效果同高压喷流一样,这正是功率超声被用作超声清洗的原因。形成的液体喷流可很有效地在液相中的不溶性污物表面形成凹坑(即腐蚀),引起污物层的疲劳破坏而脱离。此外,超声的这种空化效应还可被用来活化固体催化剂,通过边界层的破坏增大向表面的传质。在固体表面上,尤其是粉末表面的空化泡崩溃,会产生足够的能量以造成晶粒的碎化,即使是对细散的金属粉末也同样会造成晶粒的碎化效果。在这种情况下,超声增大了反应的表面积,通过有效的混合及增强的传质效果来提供另外的活化作用。

在液/液多相系统中,在液/液界面上或靠近界面处的空化泡崩溃会产生扰动和混合作用,从而形成很细的乳化液。形成的乳化液只需很少的,甚至不需要表面乳化剂便可保持稳定。

3 超声的应用

3.1 聚合物科学研究

国内成都科技大学在该领域进行了大量的工作,迄今已成功地研究了声处理下一系列聚合物的共聚和分解反应。研究的聚合物体系包括:①聚乙烯氧化物和甲基丙烯酸钠/乙基甲基丙烯酸盐;②聚乙烯醇和丙烯腈;③部分水解聚丙烯酰胺和丙烯腈/聚乙酸乙酯。以上聚合物系统研究所用的超声频率分别为 18.2kHz、21kHz 和 21.5kHz,声处理时间 10~900min。研究得出了关于聚合物的共聚和分解反应的一些有价值的信息。例如,超声辐照将聚乙烯氧化物降解为大基团,这些大基团促使了乙基甲基丙烯酸盐的聚合,从而形成了聚乙烯氧化物-

乙基甲基丙烯酸盐共聚物。声化学分解脱乙酰壳多糖(从蟹壳中获得)的研究表明,经过 15h 声处理,脱乙酰壳多糖的粘度降低了 80%,而在酸性条件下分馏 24h 只降低 55%,同时声处理的分解更快,产物更纯,更完全。

3.2 有机合成

国内一些研究机构已广泛地开展了声处理下有机合成的研究,合成出了一些新有机物质并研究了其声化学反应机理。这些研究包括:①含二价碳化合物的固-液体系;②不含二价碳化合物的固-液体系;③液-液体系。复旦大学研究人员对三节环碳烯和二卤碳烯的合成进行了研究。他们使用 20kHz 频率的超声反应槽装置研究八个偕-二卤环丙烷与锂、镁或钠的反应。研究结果表明在合成过程中迅速产生了三节环碳烯的中间产物,这些中间产物又进一步反应为丙烯衍生物或插进邻近的 C-H 键上变为二环-4,1,0-丁烷。长春应用化学研究所研究了由超声作用下产生的 $\text{Co}(0)$ 或 $\text{Ni}(0)$ 络合物催化下,缺电子的炔烃环丁烯二酸二甲酯同二溴甲烷的环丙烷化。研究结果表明声处理加快了中间产物络合物 $\text{Co}(\text{E}-\text{MeOCH}=\text{CHCOOMe})_2(\text{MeCN})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{Z}-\text{MeOCH}=\text{CHCOOMe})_2(\text{MeCN})_2$ 的形成,反应产率 30min 达到 94%,而在没有声处理条件下几个小时的反应产率仅为 60%~70%。

3.3 电化学

在电化学处理中增加超声辐照技术便会取得更好的处理效果。它与常规电化学方法相比有以下几个突出的效果:超声保持了电解电极的清洁,脱除了电极表面产生的气体,提高了溶液向电极的传质以及扰动了电极扩散层,阻止了离子消耗。在电镀过程中增加超声辐照,既提高了金属镀膜的粘附强度、硬度和光泽度,同时电镀过程中只需较低的电镀电流,便可取得较高的沉积率。

关于传统的有机电化学,超声对之增益很多。以苯基乙醇盐在甲醇中的 Kolbe 电解为例,若加入吡啶则电解作用不会进行。这是因为吡啶能够阻止电极上一层电解沉积层,而沉积层阻止电流的通过。超声提高了电解过程中的电流效率,更重要的是在超声作用下电极表面不再会有污垢沉积。

3.4 光化学

历史上光化学被证明是一项有用的合成技术。它通常是依靠一个发色团的电子激发来发生反应。在 TiO_2 等光敏悬浮物质存在的情况下,光化学反应也能够进行,这里基质吸附到 UV 活性表面促使发生化学反应。该技术已被用于降解废水中的多氯联苯(PCBs),在环境保护方

而这是一件相当重要的事情。在使用五氯苯酚作为模拟基质,溶液中存在浓度为 0.2% TiO_2 的情况下,紫外辐照脱氯比较有效。当在紫外辐照中联用超声辐照时,脱氯效果显著增加,可增加 20% 左右。这是由于超声的三种机械作用,即清洗催化剂表面、减小颗粒尺寸和增大有机物向粉末表面传质。

3.5 生物化学

在生物化学中超声的一个最初用处是破坏生物细胞壁并释放出细胞内含物,事实上许多“探头”或超声系统最初均被视作细胞破坏器使用。随后的研究表明超声对酶的活性有活化效应,但过高声强的超声也会使酶失去活性。这已经在完整细胞和受损细胞的生物化学中得到了确证。一个简单的实例便是低功率超声用作液态营养基的活化可提高藻类细胞的生长速率和产量,这些藻类细胞产生的蛋白质质量也增加了 3 倍。

超声产生的乳化/混合效应已被用在肽的两相酶的合成上。如在缩二氨基酸(二肽)合成中使用木瓜蛋白酶的两相系统(超声频率 38kHz 反应槽)后,反应的收率大幅提高。另一项富有成效的研究领域是声化学法活化固定化酶。用 α -胰凝乳蛋白酶(在琼脂糖胶粒上)和酪蛋白作为培养基,在 20kHz 频率超声辐照下,酶的活性增加了两倍,其原因是在超声辐照下穿透胶粒载体的酪蛋白数量增加了。当在 7MHz 高频率超声辐照下, α -淀粉酶(在多孔聚苯乙烯上)的活性也增加了。这一结果意义重大,因为 7MHz 高频率超声不会产生空化效应,故这种情况下酶活性的增加被认为与到达多孔聚苯乙烯载体表面的反应物微通量有关。

3.6 化学分析

在过去几年中已有关于固态核磁共振光谱的令人振奋的新发展的报道。在这里面超声被用来产生光谱线窄化效应。声波诱导窄化(Sonically induced narrowing, SIN)技术相对于变角度旋转(Magic angle spinning, MAS)技术来说有更方便的应用前景。利用 SIN 技术产生核磁共振信号的一个很好的实例便是硫酸铝溶液中四价铝(^{27}Al)悬浮在 CCl_4 中,用 20kHz 超声进行辐照, ^{27}Al 的核磁共振光谱半峰高的谱线宽度为 170Hz,而硝酸铝溶液中四价(^{27}Al)的核磁共振光谱半峰高的谱线宽度为 13Hz。当利用常规的 MAS 技术,在 Bruker 300MHz 光谱仪上,硝酸溶液中 ^{27}Al 的核磁共振光谱半峰高的谱线宽度为 660Hz。

国内已经设计研究出一种超声雾化装置用作诱导成对等离子体原子发射光谱和微波诱导等离子体发射光谱。该装置价格便宜、操作方便。利用该技术,许多化学

元素如磷、铝和银等的检测极限可大大低于使用常规的空气动力雾化技术。

3.7 分离提取

国内外研究人员合作利用声处理技术进行了中草药材的有效药物成分的分离提取研究。研究结果表明在声处理下利用乙醇在室温条件下可将螺旋菌素(helicidin)、盐酸黄连素(berberine hydrochloride)和小檗碱(bergenin)从不同的中草药中分离出来。通过降低分离温度和分离时间,利用声处理的分离技术,不仅提高了有效药物成分的提取效率,而且提取出来的药物成分更纯。此外,该合作小组还进行了声处理下对茶叶精的提取研究,研究结果表明声处理技术在 60℃ 下可将提取效率提高 20% 左右,达到 100℃ 下的热提取效果。

3.8 水处理

声解有机物的最早报道出现在 1955 年, Zechmeister 及合作者证实卤代烃以及苯酚能被超声裂解。自从 90 年代开始, Mason 开展超声空化降解水中的有害有机物的研究,超声降解水中有有机物才开始引起人们的兴趣。美国、日本、加拿大、德国、法国等大学实验室和研究所现正纷纷致力于超声降解有机物的研究。国内这方面的研究才刚刚起步,鲜有报道。目前同济大学吴纯德博士进行了一些有机物的降解研究,并取得了一定的成果。迄今为止超声降解已进行了包括脂肪烃类、芳香烃类、酚类、酯类、醇类、酮类、胺、酸类、天然有机物和杀虫剂等有机物的研究,取得了很好的降解效果。研究结果表明:超声空化崩溃产生的高能量足以断裂化学键。在水溶液中,空化泡崩溃产生氢氧基($\text{OH}^\cdot$)和氢基($\text{H}^\cdot$),同有机物发生氧化反应。空化独特的物理化学环境,可开辟新的化学反应途径,骤增化学反应速度,对有机物有很强的降解能力,一般经过持续超声可将有害有机物降解为无机离子、 H_2O 、 CO_2 或有机酸等无毒或毒性低的物质。

超声降解水中有有机污染物技术既可单独使用,也可利用超声空化效应,将超声降解技术同其他处理技术联用进行有机污染物的降解去除。联用工艺包括超声-臭氧($\text{US}-\text{O}_3$)联用,超声-过氧化氢($\text{US}-\text{H}_2\text{O}_2$)联用,超声-紫外光($\text{US}-\text{UV}$)联用,超声- UV/TiO_2 联用等。同济大学吴纯德将超声与紫外光联用组成光声化学技术,对水中常见的有机污染物苯酚、四氯化碳(CCl_4)、三氯甲烷(CHCl_3)和三氯乙酸(TCAA)进行了有成效的降解研究。经 $\text{US}-\text{UV}$ 工艺处理后,四种物质的降解产物为 H_2O 、 CO_2 、 Cl^- 或易于生物降解的短链脂肪酸,降解效果很好。研究结果表明 $\text{US}-\text{UV}$ 工艺不仅利用了 US 技术和

UV 技术各自降解能力的叠加或互补作用, US 技术和 UV 技术还具有协同作用。

3.9 其他方面

(1)除气 超声可用作从石油到熔融玻璃几乎所有液体的除气。超声的除气效果在水溶液中尤其快速, 它可将水溶液中的任何一种溶解性气体去除到一个很低的水平。在需要从系统中快速、可控地除气的情况下, 利用超声进行除气十分有利。在电解浓度为 22% 的盐酸 (HCl) 溶液过程中利用超声除气便是一个非常好的例子。在超声作用下, HCl 溶液电解系统的电流效率增加了 3%, 氯气释放效果显著增加。电解时利用声处理脱除气体的明显的潜力在于超声导致的腐蚀性气体从阳极溶液中除去。

(2)凝聚 经低功率超声辐照, 液体中能形成驻波。研究表明悬浮在该液体中的小颗粒会迁移到所形成的驻波的波节上, 这提供了一种分离悬浮颗粒的新方法。悬浮颗粒迁移的一个副效应是颗粒凝聚及随后的颗粒沉淀。超声辐照还有利于提高过滤效果, 尤其是对细小颗粒的过滤去除。利用超声辐照, 有可能将凝聚和过滤联合成凝聚/过滤系统。

(3)杀菌 超声在工业上用作清洗处理是一项已被长期使用的行之有效的技术。高功率超声单独使用能够破坏生物细胞壁, 从而杀灭细菌, 但是要 100% 杀灭细菌需要特别高的声强。低功率超声能够提高化学灭菌剂的效果, 部分原因是它能破坏分散细菌凝块, 使得细菌更易受到化学药剂的攻击。可见, 超声可以作为传统化学杀菌处理的辅助技术。在用传统化学方法进行大规模水处理时, 增加超声辐照, 可大大降低化学药剂的用量。

(4)胶体分散 利用超声产生的液/液分散体系的一个主要优点在于该分散体系能以一种稳定的形式存在, 只需要少量的清洗剂或者一点也不需要清洗剂。在固/液分散体系中, 超声能有效地降低包括凝聚物和晶体粉末在内的各种不同的含水悬浮物颗粒的尺寸。在这里超声的另一用途是比常规搅拌能更有效地分散和混合液体中的物质。

4 声波频率效应

有人也许会认为既然足够能量的超声输入到液体中会产生空化效应, 那么不论所用的声波频率多大都会有同样的空化效果, 这是一个相当普遍的误解。声化学中利用的频率一般在 20~100kHz(超声) 范围内, 然而有相当多的声化学方面的报道是使用超声频率范围中很高的

频率(1MHz 左右)。即使考虑使用超声时将其频率限制在 kHz 范围内, 仍然有一些有意思的频率效应。

Petrier 比较了相同输入功率、频率分别为 20kHz 和 514kHz 超声辐照下 H_2O_2 的效果。结果发现 514kHz 超声辐照下 H_2O_2 生成速率为 20kHz 超声辐照的 12 倍, 这归因于空化泡崩溃时生成 $OH^\cdot$ 的作用。 $OH^\cdot$ 既可在空化泡中参与化学反应而消耗掉, 也可迁移进本体溶液中生成 H_2O_2 。超声辐照频率越高, 空化泡在液体中存在的时间越短, 从空化泡内逃逸进本体溶液中的 $OH^\cdot$ 越多, 结合生成的 H_2O_2 也就越多。

5 前景展望

随着对可应用在化学和加工处理领域的声波频率更广泛应用的关注, 现在也许正是重新定义声化学的时候。旧概念意义上的声化学是指超声在化学中的应用, 而声化学更好的定义简单地并是指声波在化学中的应用。在这个概念上声化学所包含的声波频率范围见下表。

表 适用于化学应用的声波范围

次声	低于 20 Hz
可听声	20 Hz ~ 18 kHz
高功率超声	18 kHz ~ 100 kHz
低功率超声	100 kHz ~ 1 MHz
诊断超声	超过 1 MHz

声化学是一个发展中的研究领域, 它正不断地在实验成果上取得突破。这些实验成果有着重大的意义, 现在根据实验研究按比例放大的声处理系统已可以获得。目前声化学明显的应用趋势包括化学合成、声催化以及利用超声提高生物技术、电化学和光化学技术效果。随着科研人员对声波频率效应的开发和对声化学反应机理的更深入的研究, 声化学必将被应用于更广泛的领域。

参考文献

- [1] 冯若, 李化茂, 《声化学及其应用》, 安徽科学技术出版社, 1992, 6, 第一版
- [2] 吴纯德, 超声-紫外联合辐照降解水中有机污染物的研究, 同济大学博士学位论文, 1998, 7
- [3] Mason, T., Sonochemistry: A Technology for Tomorrow, Chemistry & Industry, 1993, 1, 47
- [4] Feng, R., et al., Sonochemistry in China, Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4, 183

收稿日期: 1999 年 1 月