

分离技术中超声波的应用现状

何 梅 夏之宁* 郭宝元 王 力#

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044 *解放军总装备部后勤部军事医学研究所 北京 100010)

摘 要 在分离技术中, 利用超声波的空化作用、热作用、机械作用、以及这些作用的附加效应的结合发挥, 可提高分离效率、缩短时间、简化操作过程。本文综述了超声波在化工分离如膜分离、电渗析分离、浮选、沉淀、浸取等, 生化分离如细胞破碎提取、双水相萃取、结晶等各种分离方法中作为辅助手段的应用和研究现状, 并对超声波与分离方法结合的特点及发展前景进行了探讨。

关键词 超声波 分离 膜分离 提取

Application of Ultrasonic Wave to Separation

He Mei, Xia Zhining,* Guo Baoyuan, Wang Li#

(Institute of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

(*Institute of Military Medicine, Logistics of General Equipment, Beijing 100010)

Abstract Ultrasound can enhance the separation efficiency, shorten the work time and simplify the work process. This paper exhibits the application of ultrasonic wave in chemical and biochemical separation fields, including abstraction, membrane separation, electrochemical separation, floatation, extraction, precipitation and two-aqueous phase extraction, crystallization and so on. The characteristics of the combination between ultrasound and separation, and the further application of ultrasonic separation, are discussed.

Key words Ultrasonic wave, Separation, Membrane separation, Abstraction

目前, 除了研究开发更多的新分离方法外, 人们已开始重视各种技术辅助的分离方法。超声波本身在化学领域有广泛的应用^[1,2], 将其应用于各种分离也显示了许多优越性。超声作用于液液、液固两相、多相体系、表面体系以及膜界面体系会产生一系列的物理、化学作用^[1~3], 并在微环境内产生各种附加效应, 如湍动效应、微扰效应、界面效应和聚能效应等, 从而引起传播媒质特有的变化^[4]。这些作用能提供更多活性中心, 也可促进两相传质, 维持浓度梯度以及促进反应。这些特点是某些常规手段不易获得的, 超声分离正是利用了这些特点。

1 膜分离

在选择性透过膜的两侧存在压力差、浓度差、电位差等时, 组分可选择性透过膜, 进而分离或提纯, 这是膜分离的原理。研究超声辅助膜分离表明^[5]: 不同分子量物质在超声作用下通过醋酸纤维素膜的透水率可增大 1.5 倍, 透盐率能增大 5.5 倍, 有明显的加速传质和去“浓差极

何 梅 女, 硕士, 从事中药活性成分研究、超声化学、分子相互作用分析。*联系人
教育部高等学校骨干教师基金和重庆市应用基础研究资助项目
2001-06-01 收稿, 2001-09-24 修回

化”的作用。这种作用与膜的性能、被分离物质的性质以及施加的压力相关。超声波能提高微滤效率,明显减少附在膜表面的污物,也减少了微滤泵的能耗^[6]。超声提高膜分离效率的主要原因是超声空化产生声冲流,引起体系的宏观湍动以及固体颗粒的高速冲撞,使边界层减薄,将接近膜表面处高浓度的未透过组分带回本体溶液;增大膜两侧浓度差而增大传质速率。但从 Li 等^[7]研究超声时间和膜透过性之间、声压和膜寿命之间的关系的结果,发现随辐射时间增加,声压过大,有损膜的寿命。Irisawa 等^[8]也认为超声波声压太大会加速膜的退化。因此,超声在加强膜分离效率的同时也需注意超声作用在对应体系上的临界参数。总之,在适度声压和频率范围内,超声对于膜分离是有益无害的。

2 电渗析分离

超声波对电渗析分离也能发挥作用。Nafion 膜两侧存在电位差时,超声波作用下,膜中 Pb^{2+} 的传质速率提高 9 倍^[9]。施加超声辐射可提高电解质通过膜的能力,从而提高电渗析的效率。Li 等^[10,11]对 K^+ 、 CH_3COO^- 等电解质离子的超声电迁移进行考察,认为超声辐射下,电解质的膜扩散速率加快,这种液体电解质分子运动速率和扩散系数的增加是由于超声的机械振动引起的。超声波辐射的疏密式机械振动使液体分子的运动速率增加,从而使电渗析分离的效率得以强化。

3 浮选

浮选是利用物质的表面活性,使其吸附或粘附在溶液中升起的泡沫表面上,从而与母液分离的技术。超声波用于浮选的报道日渐增加,但多处于研究阶段。有报道^[12]将超声波用于煤泥矿浆的浮选脱硫,辐射频率保持在 32kHz,达到良好的处理效果,提高了回收率和选择性。再配合适当的浮选工艺和黄铁矿抑制方法,还可降低精矿灰分和硫分,降低浮选药剂用量。超声作用于浮选体系,会改变浮选物质的粒度、表面性质和分散程度,增加物质的表面活性和可浮性,达到加快浮选速度的目的。

4 沉淀

将超声波($f=800\text{kHz}$)用于酒石酸钾澄清白酒的工艺中,可将沉淀时间从 4~10d 减少到 1.5~2.0h,工艺效率提高 60 倍以上^[13]。主要原因是在沉淀形成的初期,超声波击碎了较大的晶粒,形成大量的晶种,这有利于晶体的生长,使沉淀加速。沉淀中的陈化过程,颗粒的粗大或纯化是靠物质粒子在溶液中的扩散传递进行的。超声的振动和微扰可以加快粒子的扩散运动,粒子剧烈碰撞粘合变大,从而起到凝聚的作用,加快沉降速度。这种技术可大大提高工作效率,缩短沉淀时间,为生产带来方便,有望进一步工业化。

5 浸取

浸取是利用浸取剂分离提取含于固体内的某种物质的方法,多用于矿物组分的浸出。选择合适的条件和浸取剂,能有选择性地提取特定的金属元素。过程中引入超声波,其聚能效应能引起固体颗粒表面性质发生变化,破坏钝化的覆盖层,从而促进浸取剂的浸取反应,强化浸取效率,使时间缩短,效率提高。罗曾义等^[14]报道超声辐射可强化黄金浸取,提高浸金速度 10~100 倍,还有可能增加浸金深度;减少或不采用有毒氰化物,降低氰化物浸金对环境的污染,对环境保护也有积极意义。

6 液液萃取

超声萃取工作开展比较早,现已有商业化的超声萃取机,应用于工业生产也取得了良好效

果。超声空化作用可以提高物质在两液相间的传质,从而加速物质在两相中的分配,提高萃取率,缩短萃取时间,还可减少萃取剂用量,简化萃取过程。

7 破乳分离

孙仁远等^[15]报道,油水乳状液的超声破乳分离速度提高了 700 倍,控制超声在一定范围内,可较好地实现油水分离。究其原因基于超声波作用于性质不同的流体介质,产生的位移效应,即水粒子不断向波腹或波节移动、聚积并发生碰撞,生成直径较大的水滴,然后在重力作用下分离。由于超声波的传播不受乳状液类型的影响,故超声脱水适用于各类乳状液,且超声波与化学破乳剂相结合还能提高破乳剂的效率,所以发展前景很好。目前这种技术还仅限于实验室研究。相反,其逆过程——超声乳化更为成熟,广泛用于食品、医药等行业。

8 天然成分提取

提取天然有效成分的过程是将其从组织细胞中释放出来。超声空化的能量聚结产生局部高温高压可使细胞壁破碎。超声提取的优点表现在缩短提取时间、降低提取温度、减少提取物杂质含量。也有报道超声波提取酶可在某种程度上提高酶的活性^[16]。超声细胞破碎提取早就是生化实验室中广泛使用的技术。

郭孝武在中药超声提取方面做过很多研究,将超声提取与其它方法在提取效率方面作比较,考察超声频率、强度以及辐射时间对提取效率的影响。超声频率越低,天然有效成分的提取率越高,不需加热也可增加提取效率。但超声频率太低,也会因空化作用过强,破坏天然有效成分。普遍使用的超声提取频率是 20kHz。有报道认为超声频率越高,提取效率也越高^[17,18]。可见,超声频率因提取成分的性质不同而有所不同。超声波辅助提取的时间与提取率的关系有以下三种情况^[19,20]: (1) 提取率随超声作用时间增加而增加; (2) 随作用时间增加到一定程度后,提取率增加缓慢; (3) 随作用时间增加到极限值后,提取率反而减小。提取率增加缓慢或下降的原因目前解释有两种: 一是超声长时间作用使有效成分发生降解,降低提取效率; 二是作用时间太长,使粗品提取中杂质含量增加,有效成分含量反而降低,影响提取率^[21]。

9 双水相萃取

双水相萃取又称水溶液两相分配技术,近年来引人注目,是极有前途的新型分离技术。Allman 等^[22]已将超声波引入双水相分配技术,考察了酵母和大肠杆菌的双水相分配行为,利用固定频率的超声波加速两相分离。发现经超声波加速的相分离时间与相比无关,其分离效率与离心分离不相上下,但操作过程比离心分离简便。对这种技术的作用机理目前解释为超声空化,引起的声冲流使体系宏观湍动,固体颗粒高速冲撞,使边界层减薄,迅速达到相分配平衡。

10 结晶

声结晶 (Sonocrystallization) 是新的结晶分离技术,以超声波影响结晶行为,提高效率^[23]。超声的影响来自两方面: 一是对过饱和溶液晶体生长的影响,另外在晶体凝固过程中对晶粒结构的影响。超声波的空化作用可对初始成核时晶体尺寸分布进行调节,同样能产生相当多的二次核,使结晶更为容易、快捷。该技术多用于药物和生物原料的分离制备。

11 蛋白质超滤

Mukai 等^[24]提到对牛血清蛋白 (BSA) 和蛋白溶菌酶 (egg white lysozyme) 的混合液进行

超滤分级分离, 超声波的介入明显提高了效率, 且减少了蛋白质在膜上的吸附。超声作用手段具有效率高, 准确可靠, 操作简便等特点。不同生命物质的作用体系对超声参数条件的要求各不相同, 所以超声蛋白质超滤的参数条件需慎重考虑。

12 其它

超声除气可处理熔融金属、玻璃等, 以减少在凝固过程中形成的孔隙, 也可对感光乳剂进行消泡处理, 以提高底片性能。实验室中应用超声来实现除气的目的。Kobayashi 等^[25]用超声波辐射熔融金属除掉混于其中的空气, 能有效地除去小于百万分之一含量的空气。搪锡工业中, 在熔融的锡液中施加超声, 产生冲击波和微射流清除金属表面的氧化物。这种技术还用于电子元件引线的上锡。还有超声波金属表面脱脂清洗^[26]的报道。

13 结束语

超声波技术发展至今已具备了严格的物理学理论, 广泛应用于科学技术的各领域。在分离领域, 展现出了很好的发展前景。但目前超声波与分离的结合, 大部分还处于研究阶段, 有些也只是实验规模的应用, 实现工业化较少; 应用于不同体系, 超声参数方面尚有许多工作要做。总之, 超声与物质的相互作用非常广泛, 超声利用自己的特性会改变作用媒质的性质, 作用媒质也会影响超声的传播行为。只要掌握超声和作用对象之间的作用关系, 就能让超声波在分离领域发挥更大的作用。

参考文献

- [1] Mason T J. Chemistry with Ultrasound. London and New York, Elsevier Applied Science, 1990.
- [2] 荣建辉. 化学通报, 1991, (2):8~14.
- [3] 王 娜, 李保庆. 化学通报, 1999, (5):26~32.
- [4] 秦 炜, 袁永辉. 化工进展, 1995, (1):1~5.
- [5] 夏之宁, 郭宝元, 桑雪梅 等. 化学研究与应用, 1999, 11(3):272~275.
- [6] Tarleton E S, Wakeman R J. Filtration and Separation, 1992, 29(5):425~432.
- [7] Li H, Ohdaira E, Ide M. Jap. J. Appl. Phys., 1996, 35(5):3255~3258.
- [8] Irisawa Y, Ohdaira E, Masuzawa N et al. Jap. J. Appl. Phys., 1999, 38(5B):3320~3321.
- [9] Xia Z. Ph.D. Thesis, Copenhagen University Press, 1995:1~50.
- [10] Li H, Ohdaira E, Ide M. Jap. J. Appl. Phys., 1995, 34(5):2725~2729.
- [11] Li H, Ide M. J. Acoustical Soc. of Jap., 1995, 16(5):321~322.
- [12] 胡 军, 胡永平, 王淀佐. 应用声学, 2000, 19(1):22~26.
- [13] Spirov N, Goravon N, Mietv D et al. Khranit Prom, 1973, 22(1):30~39.
- [14] 罗曾义, 邓文海, 刘正元. 声学技术, 1996, 15(4):198~199.
- [15] 孙仁远, 杨怀杰, 李学富等. 声学技术, 2000, 19(4):201~202.
- [16] 雷德柱, 高大维, 于淑娟. 应用声学, 2000, 19(5):44~47.
- [17] 王昌利, 张振光, 杨景亮等. 中成药, 1994, 16(4):7~8.
- [18] 刘昌美, 陶建生, 冯 怡 等. 上海中医药杂志, 2000, (4):47~49.
- [19] 郭孝武. 中草药, 1997, 28(2):88~89.
- [20] 郭孝武, 张福成, 林书玉 等. 中国中药杂志, 1995, 20(11):673~675.
- [21] 郭孝武. 中国现代应用药学杂志, 1999, 16(3):18~20.
- [22] Allman R, Coakley W T. Bioseparation, 1994, 4:29~38.
- [23] Anderson H W, Carberry J B, Staunton H F et al. US:5,471,001, 1995.
- [24] Mukai Y, Iritani E, Murase T. Separation Science and Technology, 1998, 33(2):169~185.
- [25] Kobayashi M, Kamata C, Ito K. ISIJ Int (Japan), 1997, 37(1):9~15.
- [26] Jeong H S, Hwang S C, Yoon M S et al. RIST Yongu Nonmun(Korean), 1996, 10(3):320~328.