

超声结晶及其应用

朱 涛

结晶是一种极为常见的物理变化, 超声结晶是利用超声波能量控制结晶过程。本文将介绍超声结晶研究的兴起、冷却法超声结晶的装置、超声结晶的过程和理论解释、超声结晶的应用展望, 希望引起大家对超声结晶研究的兴趣与关注。

一、超声结晶研究的兴起

结晶是从蒸汽、溶液或熔融物中以晶体形式析出固体物质的过程。溶液结晶(以下简称结晶)这种特殊凝固方式尤受青睐, 因为结晶操作较一般凝固有无可比拟的优点。结晶产品外观赏心悦目, 而更重要的是, 由于只有同类分子或离子才能排列成晶体形态, 因而结晶过程具有极佳的选择、提纯效应, 析出的晶体纯度较高; 此外, 结晶过程还有运转成本低廉、使用设备简单、操作方法便捷等特点, 便于工业生产。所以日常生活中经常用到结晶产品, 如生病服用的药粒、烧菜所用的盐和味精等。

但是, 并非所有物质都易于结晶。一般来说, 分子量越大、分子组成越复杂, 就越容易生成稳定的过饱和溶液, 而不易结晶。有些物质虽然本身分子量不大, 组成也不复杂, 但由于能与水分子形成牢固的氢键, 造成其溶液粘度高、传热传质性能差, 因此这类溶液很难析出晶体。为了解决这些物质的结晶问题, 人们开始研究通过改变外部物理场条件促进结晶的各种可行方案。

首次应用声场强化结晶过程的试验是阿斯托菲(Aresandro Astolfi)在 20 世纪 40 年代进行的, 德国人在第二次世界大战期间又进行了研究和发展。20 世纪五六十年代, 胡克(Andrew Van Hook)在论述晶核生成(结晶包含晶核的生成与晶体的生长两个过程)时进一步指出, 声波辐照由于具有强烈定向效应, 有补充和加强形成临界晶核所需的波动作用, 因而能加速结晶过程。从此, 超声结晶开始作为一门交叉学科的应用技术蓬勃发展起来。

二、超声结晶的装置与参数选择

实现溶液结晶的途径主要有冷却法、盐析法和溶剂蒸发法三种, 下面以冷却结晶法为例介绍超声结晶装置。冷却法结晶是利用大多数物质在水溶剂中的溶解度随温度降低而变小的物理性质, 通过降

低溶液温度获得结晶产品的方法。冷却法超声结晶(图 1b)继承了一般冷却法结晶(图 1a)的优点, 设备十分简单, 只需在原有结晶设备上加上超声发射装置即可。

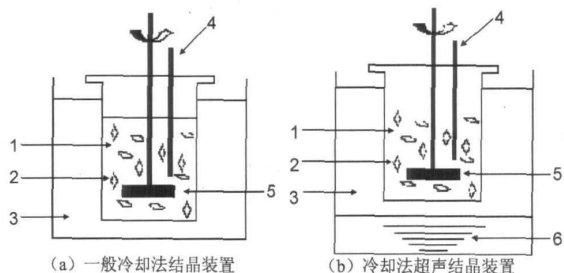


图 1 结晶装置: 1. 过饱和溶液, 2. 析出晶体, 3. 控温水浴, 4. 温度计, 5. 搅拌装置, 6. 超声发射装置

至于超声结晶的具体操作参数(如超声频率、功率、作用时间等), 由于尚未确定超声参数与和超声被处理对象的特性所产生的影响之间的确切关系, 所以现阶段的参数选择往往取决于经验, 因物而异。

三、超声结晶过程

一般认为, 超声波对结晶的影响, 主要是通过空化效应进行的。在溶液中传播的超声波存在着一个正负压强的交变周期: 在正压相位时, 超声波挤压介质分子, 使介质密度增大; 在负压相位时, 超声波疏散介质分子, 使介质密度减少。当超声波振幅足够大时, 负压区内介质分子间的平均距离会超出临界分子距离。此时溶液中的介质断裂形成微泡。微泡进一步长大形成空化气泡。其中一部分重新溶解于溶液介质或上浮消失, 另一部分则随声场变化继续生长(直到负压达到最大值)然后压缩(体积可以缩小甚至消失)。当空化气泡离开超声场共振相位时, 气泡内的压强已不能支撑其自身大小, 于是开始溃陷, 这一系列现象称为空化作用。超声结晶技术主要通过合理利用超声空化作用, 促进结晶-溶解可逆反应向着结晶方向进行。

在超声波辐照下, 空化气泡的产生与溃陷将引起局部的极度高温(大约 5000K)与极度高压(大约 1000 个大气压), 并且这个过程还会伴随非常大的加热与冷却速率(大于 10^9 K/s)。迅速的降温过程还可能带来很高的局部过饱和度; 而且随着超声波

在溶液介质中传播, 溶质分子的有效碰撞也加剧; 这些都能促进一次成核的进行。同时空化气泡的崩溃还可能产生速度高于 100m/s 的微射流。由于较大晶种的尺寸远大于气泡数倍(图 2a), 这种液体流会给大晶种造成极大冲击——轻则在晶体表面形成凹蚀, 重则击碎晶体。破碎后的晶体虽有部分溶解, 但大部分又作为新的晶种生长晶体, 促进了二次成核。因此超声波辐照可相对容易并可控地增加晶核的绝对数量, 解决晶种的制备与数量问题, 有效降低投种量、提高产出。

而且在晶核出现后, 超声波振荡还能使微晶粒局部微颤动, 防止晶核颗粒下沉。由于很多新出现的晶核尺寸都小于空化气泡(图 2b), 气泡溃陷产生的液体流对晶体本身的冲击相对较小。根据晶体生长的扩散学说, 如果晶体处于溶液中生长, 其表面会出现双液层(吸附层和静止液层)。而晶体生长的第一步就是溶质穿过静止液层到达晶体表面。空化气泡溃陷产生的冲击会使双液层减小甚至完全破坏双液层, 从而有利于溶质分子向晶面靠拢, 促进晶体生长。因此, 在一段时间的超声空化作用下(打碎大晶体、促进小晶体生长), 最初大小悬殊的晶核可发展成大小均匀的晶粒。

同时, 超声波机械振动能量的引入还能加速晶粒在溶液中的扩散, 提升晶粒在溶液中分布的均匀程度, 从而为此后晶体的继续生长和最后获得优良结晶产品打下良好基础。

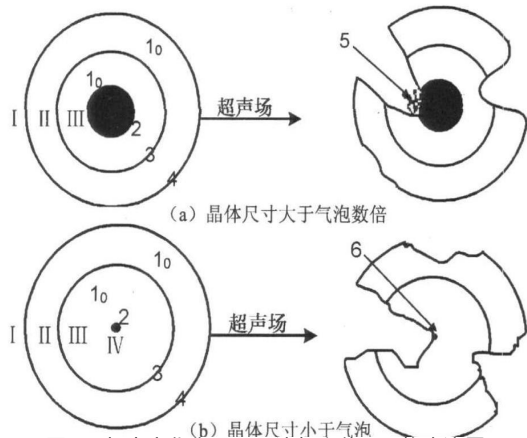


图 2 超声空化作用: I. 液相主体, II. 静止液层, III. 吸附层, IV. 晶体颗粒; 1. 空化气泡, 2. 晶面, 3. 吸附层界面, 4. 静止液层界面, 5. 晶体侵蚀、破碎, 6. 双液层空洞

除此之外, 超声空化作用引起的机械效应(声冲流、冲击波、微射流)、热效应(局部高温高压、整体升温)、光效应(空化核膨胀时充电、崩溃闭合时放电发

光)和活化效应(冲击波和微射流的高梯度剪切在水溶液中产生羟基自由基)可改善溶液的传质传热能力。而好的传质传热能力又是获得优良结晶结果的必备条件。

更令人兴奋的是, 在提升产品质量的基础上, 超声结晶还能显著缩短整个结晶周期。一般而言, 处于生长过程中的单个晶体生长速率决定于晶粒大小。二次成核形成的晶核初期尺寸非常小, 形成的微小晶核在无超声波协同的情况下, 内在故有的生长驱动力很低。但由于其尺寸明显小于空化气泡, 一旦施以超声辐照, 空化作用对其生长的促进效应显而易见。例如葡萄糖晶体生长最为困难的时期, 超声波辐照能促进其生长, 使它最快地度过该时期, 从而缩短整个结晶过程。

四、超声结晶的应用展望

相对于传统的结晶方法, 超声结晶的优势十分显著。使用糖溶液的溶剂-超声波起晶制种法后发现, 超声波辐照能有效加快成核速率, 且获得的晶核尺寸分布窄、晶形良好、晶面完整, 进一步研究超声场对蔗糖晶体生长的影响后发现, 适当的超声波辐照有助于提高晶体生长速率、控制晶体粒径分布, 最终提高产品质量。大量研究结果表明, 适当的超声波辐照能有效缩短许多物质的结晶周期, 改善晶体的纯度、性能和质量, 并提高结晶、操作和后处理过程的稳定性。同时, 超声波还可在难以成核的系统中有效替代籽晶。因而在结晶周期长、晶种制备困难、晶体纯度和结晶产品质量要求高等情况下均可尝试运用超声结晶。

虽然超声结晶的很多应用还处于经验阶段态, 理论尚需进一步探讨、检验与完善, 但超声波辐照对结晶的促进效应十分明显。它的引入将给很难结晶物质的结晶带来希望, 并有助于结晶工艺向着更加快捷、简便和有效的方向发展。

(江苏省南京大学物理系 210093)

