

超声波清洗在替代 ODS 清洗工艺技术中的独特作用

张明铎

(陕西师范大学声学所,西安 710062)

摘要:文章通过分析超声清洗技术的原理、特点及其所具有的环保优势,并将超声清洗技术与其它清洗技术进行对比,阐述了超声波清洗在替代 ODS 清洗工艺技术中的独特作用;通过分析影响超声清洗效果的主要因素,如超声的声强、频率和声场分布,清洗液的粘滞系数、表面张力和流动性,清洗介质的理化性质与清洗能力等,提出了确定超声空化强度和选择清洗介质的基本原则;介绍了超声清洗方式的分类与选择,以及用超声清洗技术替代 ODS 清洗技术时应该注意的一些问题,指出大功率超声参量与清洗介质物理化学性能参量之间的相互作用对清洗效果有着重要的影响。

关键词: 超声清洗;臭氧耗损物质(ODS);超声空化;清洗剂

中图分类号: TB559 **文献标识码:** A

Specific action of ultrasonic cleaning for replacing ODS cleaning technology

ZHANG Ming-duo

(Applied Acoustics Institute, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The specific action of ultrasonic cleaning on replacing ODS cleaning technology was expounded in this paper by analyzing the principle and the feature of ultrasonic cleaning and the advantage it has in environmental protection and by comparing the ultrasonic cleaning with others. The principle for selecting ultrasonic cavitation intensity and the cleaning agents was put forward by analyzing the main factors that affect ultrasonic cleaning quality, such as the sound intensity and the frequency of ultrasound, the sound field distribution, the viscosity factor and the surface tension and the fluidity of cleaning liquid, the physical chemistry nature and the cleaning capability of cleaning agent, and so on. It introduced the classifications of ultrasonic cleaning and presented some problems should be paid attention to in the replacement. It also pointed out that the interaction between the high power ultrasound parameter and the characteristic parameter of cleaning agent influence the cleaning quality distinctly.

Key words: ultrasonic cleaning; ozone depleting substance (ODS); ultrasonic cavitation; cleaning agent

1 引言

随着机械、电子、航天航空、邮电通讯、光学仪器、医疗器械等产品向高科技、高精密、高可靠性、高集成度及微型化发展,产品的清洁度越来越受到重视。清洗质量的好坏,直接影响到产品的性能和可靠性,清洗已成为产品生产过程中的一项非常重要的工序。

近半个多世纪以来,由于工业的发展,人们越来越广泛地使用性能比较稳定,易于储存,价格又比较便宜的人造化学物质——氟氯烃类化学物质作为清洗剂。这类物质可在大气中长期存在,当它们上升到大气臭氧层后,在强烈的太阳紫外线 UV-C(太阳辐射的波长为 190nm~290nm 的紫外线)作用下,释放出氯原子。一个氯原子可以使许许多多多个臭氧分子遭到破坏,使臭氧层逐步变薄,最终形成臭氧空洞。由于地球的天然屏障——臭氧层遭到破坏,太阳紫外线对地球的辐射增强,导致对地球生物及其

生存环境有极大危害的大量太阳紫外线 UV-B(太阳辐射的波长为 290nm~320nm 的紫外线)和 UV-C 辐射到地球,使动植物的免疫力和抵抗力下降,多种动植物生长发育受到影响,造成温室效应,破坏生态环境。为此国际社会在联合国环境规划署的组织下制订了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,该《议定书》规定全球范围内在 2010 年以前逐步以至最终全面禁止使用 ODS(臭氧耗损物质)。我国政府也在该《议定书》上签字承诺在 2010 年前淘汰 ODS 生产工艺。与清洗工艺有关的 ODS 主要是 CFC-113(C₂F₃Cl₃)、三氯乙烷(1,1,1-C₂H₃Cl₃)、四氯化碳(CCl₄)等。

目前,国际社会都在积极研究替代 ODS 清洗技术和工艺的新技术和方法。除了非 ODS 清洗剂的研制开发外,新型清洗设备的研制开发至关重要。超声波清洗技术以其具有其他清洗工艺技术所没有的独特优势而倍受重视。

2 超声波清洗技术的原理与特点

一般理论认为,超声清洗的作用机理主要是超

收稿日期:2000-08-25;修回日期:2001-08-24

基金项目:陕西省自然科学基金(2000SL01);陕西省教委专项科学研究基金(99JK151)

作者简介:张明铎(1963-),男,山西人,副研究员,主要从事大功率超声技术及其应用研究。

声空化效应。存在于液体中的微气泡(空化核)在超声波的作用下振动,当声压达到一定值时,气泡在声波负压相迅速增长,并在随后的声波正压相迅速闭合。气泡闭合时产生冲击波,在其周围产生很高的压力和温度(约几千个大气压和数千度),破坏不溶性污物而使它们分散于溶液中,达到超声清洗的目的。也就是说,凡是清洗液能够浸没的地方,都能够实现超声波清洗。

与各种化学、物理、电化、物化等清洗方法相比,超声清洗具有清洁度高、速度快、成本低、效果好等特点,易于实现遥控或自动化清洗。特别是对于表面形状复杂、精密而又难以清洗的零件,如精密零部件表面的空穴、凹槽、狭缝和深孔、微孔等,一般清洗技术难以或根本不能清洗干净,而超声波清洗却不

受清洗件表面形状的限制,独显其优。表1是不同清洗方法的清洗效果比较,可以看出,超声清洗的效果最好。在某些场合超声波清洗可以降低所需清洗剂的浓度,甚至用水剂代替油或有机清洗剂减少环境污染。在一些难以清洗并有损人体健康的场合,如核工业及医疗用含有放射性物质的器件可以用超声波清洗,并能实现遥控或自动化。

表2是采用超声波清洗技术替代 ODS 清洗工艺前后情况对比 1 例,不难看出超声波的独特作用。

表 1 不同清洗方法效果比较

清洗方法	吹式清洗	浸润式	蒸气式	刷子式	超声
剩余残留物 /%	86	70	65	8	0-0.5

表 2 超声波清洗技术替代 ODS 清洗工艺前后情况对比

项目		替代前	替代后
清洗对象		电子枪金属零件	
清洗方式		手工操作。以三氯乙烷为清洗液,经过浸渍洗(沸点 78℃)、超声清洗(常温~70℃)、热浴洗(沸点 78℃)及蒸汽浴洗(沸点 78℃)5 项清洗工序后,零件用热风干燥装置或离心干燥装置干燥。	全自动清洗。以 5% 浓度的 F-2000 型非离子表面活性剂为主要成分的弱碱性清洗剂的水溶液、水和纯水为清洗液,经过超声清洗(市水 + 5% F-2000 清洗剂,40℃~50℃)、超声清洗(市水,40℃~50℃)、超声漂洗(纯水强化,室温)、超声漂洗(纯水强化,40℃~50℃)、干燥(气刀、热风、吸引,80℃~100℃)、干燥(热风、吸引,80℃~100℃)及干燥(热风、吸引,80℃~100℃)7 项清洗工序,完成整套清洗、干燥过程。 由于以水为基质及采用了空穴强化装置和复频超声,不仅超声空化作用更高,而且清洗效果更均匀。
环境影响与安全性	臭氧层损耗	消耗臭氧潜能值(ODP) = 0.15	不损耗, ODP = 0
	地下水污染	不污染(费液收集处理,不排放)	不污染(废水需处理,达标后排放)
	火灾、爆炸等危险	无。但当空气中含有浓度很高时,与明火等高能源接触,则可能被点燃,并形成有毒物质	无
	毒性	与其它 12 种氯代溶剂相比,按毒性依次增加排序,其麻醉性排第 3,致命性排第 4,属于低毒。空气中最高允许浓度为 350mg/kg。	无。仅一般的弱碱性溶液,对皮肤和粘膜的接触损害。
清洗质量		完全相当	
运行费用	清洗剂消耗	三氯乙烷 90 吨/年,全年约 144~198 万元。	a. 清洗剂 8 吨/年,全年约 96~120 万元。 b. 纯水 1400 吨/年,全年约 4.3 万元。
	电费	清洗机耗电少。干燥机(20kW)按全年 300 天,每日 16 小时计算,全年约 8 万元。	以 20kW,按全年 300 天,每日 16 小时计算,全年约 22 万元。
	废液处理	略	利用原废水站处理能力
	总费用	152~206 万元	123~147 万元
其它		劳动强度大,生产效率低,但设备维修简单。	劳动强度低,生产效率高,操作人员减少,但设备维修复杂。

3 清洗方式

按换能器振子的安装方式分有开口槽式和浸没式。前者一般为单槽式清洗,换能器粘接在槽底,主要用于实验室用器件的清洗和企业小批量生产中零部件的清洗;后者是将换能器密封在振子盒内,将振子盒按清洗要求浸没在清洗槽中进行清洗,主要用于企业大批量生产中零部件的清洗。浸没式清洗可以做成单缸式,也可以做成多缸式,更适宜于流水线式自动化清洗作业。

按清洗频率分有单频清洗和复频清洗。单频清洗又有低频(40kHz以下)清洗和低频清洗之分,主要是根据清洗对象的大小、表面形状及污物和清洗对象表面结合强度选用合适的单一频率进行清洗。复频清洗有双频、多频及扫频之分,主要是为了改善清洗槽里的声场分布,使清洗对象清洗面的不同位置的声强大小尽可能一致,提高清洗效果。严格地讲,扫频清洗属于单频清洗(因为在某一瞬间只产生单一频率信号),只是由于清洗频率在一定的频率范围内不断地来回变化,其表现形式就好像有好多频率同时起作用一样,所以归入复频清洗。

4 影响超声清洗效果的主要因素

决定超声清洗效果的主要因素是超声空化强度和清洗介质的性能,分别介绍如下。

超声空化强度越高,清洗效果越好。但过高的空化强度会腐蚀清洗对象表面,影响其表面光洁度,过低的空化强度又达不到理想的清洗效果,所以,应该根据清洗对象的性能特点和预期的清洗要求确定空化强度。影响空化强度的主要参量有:

声强:声强越高,空化越强烈。但声强达到一定值后,空化趋于饱和。再者,声强过大会产生大量气泡增加声波传播过程中的散射衰减,同时伴随着声强增大会增加非线性衰减,使远离声源区域的实际声强减弱,清洗效果较差。实际使用中,由于具体清洗对象及清洗介质千差万别,原则上讲,在保证清洗效果和质的前提下,应使声强尽可能低。

频率:频率越高空化阈也越高。也就是说,频率越高,要产生空化所需的声强越大。例如,若要在水中产生空化,400kHz时所需要的声强比10kHz时的大10倍。一般来说,超声清洗采用的频率范围是20kHz~40kHz。低频空化强度高,适用于被清洗件表面较大及污物与被清洗件表面结合强度高的场合,缺陷是不易穿透深孔,对表面形状复杂的工件清

洗效果较差,且噪声较大;较高频率虽然空化强度较弱,但噪声较小,适用于复杂表面形状、狭缝及污物与被清洗件表面结合力较弱的清洗。

声场分布:被清洗件所处区域的声压分布越均匀,空化强度的分布越均匀,对清洗越有利。一般认为,理想的声场分布应是稳定的混响场,若清洗槽中有驻波声场,则因声压分布不均匀,清洗件得不到均匀的清洗。因此,在可能的条件下,清洗槽的几何形状要选择适合于建立混响场的形状。除此以外,可采用双频、多频及扫频清洗方式以避免清洗“死区”。

温度:温度升高清洗介质的表面张力系数和粘滞系数会下降,空化阈值相应下降,使空化易于产生,但其负面效应是温度升高清洗液的蒸汽压将增大而使空化强度降低。故实际应用中要两方面兼顾,选择合适的清洗温度。对不同的清洗介质,具有不同的最佳温度,如水的最佳温度约为60℃。

粘滞系数:粘滞系数越大的液体,越难以产生空化,而且声波在其中的传输损失也越大。所以就清洗目的而言,应尽可能选用粘滞系数小的清洗介质。如在温度为25℃,大气压力为1atm的条件下,海狸油和玉米油的粘滞系数分别为0.63Ns/m²和0.063Ns/m²,相应的空化阈分别为3.9atm和3.1atm。

表面张力:清洗介质的表面张力越大,空化强度越高,但却越不易产生空化。所以实际使用中需兼顾空化阈和空化强度两方面的要求。例如,在温度为25℃,大气压力为1atm的环境条件下,水和浓度为40%的乙醇溶液的表面张力系数分别为0.072N/m和0.030N/m,对于开始半径为1μm的空化泡,理论估算的相应空化阈分别为1.42atm和1.14atm。

清洗介质中所含气体的种类:气体的比热容越大,空化强度越高。因此在清洗液体中融入适量的单原子气体(如氦、氖和氩等)比使用双原子气体(如氮和氧)要好。

清洗液的流动性:清洗液不流动对空化有利,但清洗液不经过过滤循环,污物将会重新沉积于被清洗件表面,形成二次污染。所以,清洗液需要流动,但流动速度不宜过快,应视具体清洗工艺要求而定。

清洗介质的理化性质和清洗能力对清洗效果有着决定性的影响,清洗能力越强,清洗效果越好。但清洗能力的选择,不能以影响工件材质为代价,也就是说,必须以不引起工件生锈或使工件产生溶解、溶胀、溶裂而损伤工件为前提。除此而外,首先要注意的是不能选用ODS类清洗剂。其次,可以从以下几

个方面考虑选用合适的清洗介质。

(1) 清洗介质对工件表面要有足够的润湿度。如果清洗介质不能润湿工件表面,就难以发挥清洗介质的去污作用。清洗介质对工件表面的润湿,能够削弱污物对工件表面的粘附,便于污物的剥离。

(2) 清洗介质溶液(清洗液)要有足够的表面张力。理想条件是清洗液与工件间的界面张力加上清洗液与污物间的界面张力等于工件与污物间的界面张力。这时,污物与工件的界面将被清洗液与工件的界面所置换,达到去除污物的目的。

(3) 清洗介质的极性。一般来说,对于极性污物(由极性分子构成的污物)要选用极性溶剂,对于非极性污物(由非极性分子构成的污物)要选用非极性溶剂。

不同性质清洗介质的去污机理是不同的。如对于有机溶剂清洗而言,其去污机理主要是靠对污物的溶解作用,若所选清洗介质不能溶解污物,就达不到清洗目的。衡量溶解能力的参数主要有两个:考里丁醇值(简称 KB 值),用于衡量溶剂溶解非极性污物的相对能力大小,KB 值越大,表示溶解能力越强;溶解度参数(SP 值),当溶剂的 SP 值与污物的 SP 值比较接近时,两者容易相互溶解,否则,就不易相互溶解。再如以表面活性剂为主的水基清洗剂,主要是靠表面活性剂的润湿、乳化、增溶、分散等作用去除污物。若所选表面活性剂的亲油亲水性很差,不能形成水包油型的乳化状态,就达不到理想的清洗效果。又如以碱性为主的水基清洗剂,主要依靠皂化作用使污物被皂化而形成脂肪酸盐达到清洗的目的。只有对皂化类污物才能采用碱性清洗液清洗。

5 在替代 ODS 清洗技术中应该注意的一些问题

根据不同的清洗对象和清洗质量要求,可选用不同的替代 ODS 清洗技术,主要的替代工艺有:水清洗工艺(用水来清洗零部件,水中可能加入合适的清洗剂、皂化剂或其它添加剂)、半水清洗工艺(以碳氢化合物类(烃类)溶剂和表面活性剂的混合物作为清洗剂进行清洗)、非水类溶剂清洗工艺(以非 ODS 类的溶剂,如有机烃、氟代烃、氯代烃等作为清洗剂进行清洗和漂洗)、免清洗工艺(通过变更造成污染的条件,或者改变加工方式,以及把对象物整个加工过程中的污染预防作为一个系统工程对待,即可免

除清洗工序)。如前所述,凡是清洗液能够浸没的地方,都能够实现超声波清洗。所以,除免清洗工艺外,超声清洗技术在其它 3 种替代工艺中都可以发挥其独特优势。图 1 和图 2 给出了典型的超声波水清洗和半水清洗工艺流程图。

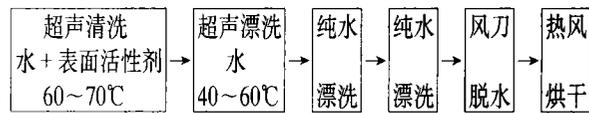


图 1 印刷电路板的水清洗工艺流程图

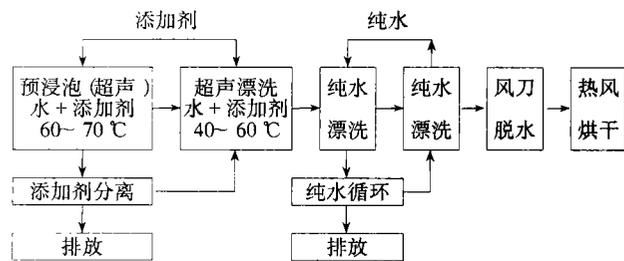


图 2 印刷电路板、组装基板、液晶基板等的半水清洗工艺流程图

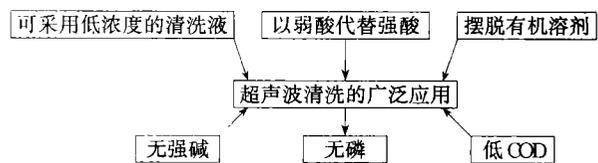


图 3 超声波清洗技术的环境优势

就超声波清洗而言,清洗过程是超声波、清洗介质、污染物及工件表面之间的相互作用过程,是一种复杂的物理、化学作用过程。如前所述,在某些场合超声波清洗可以降低所需清洗剂的浓度,甚至用水剂代替油或有机清洗剂减少环境污染,如图 3 所示。然而,在多数场合下,清洗剂又是必不可少的,而且,清洗效率及质量与清洗剂的选用关系亦很大。可见超声波与清洗介质在清洗过程中的相互作用对清洗能力的影响。但由于超声空化效应作为超声清洗的主要机理已形成一种基本共识,使得这种影响未能引起人们的重视。作者的初步研究发现,超声辐照会引起试样液体的表面张力发生变化,其变化程度和试样溶液的浓度及其物理化学性质有关,但其变化量都分别在某一浓度上达到最大。所以,在选择超声清洗设备时,需根据不同的清洗对象和清洗质量要求,确定合理的超声参量(如功率、频率等)。

超声清洗槽中的声场分布也是影响清洗效果的一个主要参量,理想条件是混响声场。但是,工业清

洗中清洗对象的几何尺寸都比较大,受清洗对象和清洗槽相对尺寸的限制,无论清洗槽的几何形状如何,基本上无法建立起混响声场。复频清洗虽然在一定程度上能够改善声场分布,但效果有限。作者认为,比较理想的清洗方式应该是在复频清洗的基础上,使被清洗件在清洗过程中适当转位,也就是说,使清洗面的不同部位轮换着直对超声换能器的声辐射面,效果最为理想。当然,具体的实施方案应结合具体清洗对象而定。

参考文献

- [1] 沈金宝等. 淘汰氟氯烃清洗技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 1999. 9-43, 72-76.
 [2] 冯若主编. 超声手册[M]. 南京: 南京大学出版社, 1999. 658-663.
 [3] 应崇福主编. 超声学[M]. 北京: 科学出版社, 1993. 507-515.

(上接第 194 页)

料流速测定均可由超声技术进行,辅以适当的自动化操作,应该能广泛用于食品工厂的“在线”检测和控制。

5 结束语

综上所述,超声技术在食品工业中的许多领域中有着广阔的应用前景,不仅可用于食品的加工如食品的提取、干燥、过滤、结晶、乳化、清洗、灭菌等,还可用于食品体系的检测、分析,具有很多现存技术无法比拟的潜在优势。但是至今为止,超声技术尚未在食品工业中获得非常广泛的应用,有关的研究还比较缺乏。因此应该进一步开展超声在食品加工和食品检测技术中的应用研究,促进我国食品工业的快速发展。

参考文献:

- [1] Timothy, J. Mason. Practical Sonochemistry [M]. England: Ellis Horwood Limited, 1991. 16-22.
 [2] 邝生鲁, 贡长生. 声化学及其应用[J]. 化学通报, 1990, 53(6): 23-27.
 [3] 丁东. 声化学——新的学科领域[J]. 声学技术, 1993, 11(2): 41-45.
 [4] J. V. Sinisterra. Physical effects of ultrasound and their applications [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1992, 30(5): 180-185.
 [5] 白天珠等. 功率超声对食品医药等领域中的应用[J]. 声学与电子工程, 1992, 2: 37-39.

- [4] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984. 433-454.
 [5] 马承银. 替代氟里昂清洗剂的开发动向[J]. 环境科学与技术, 1996, (2): 15-17.
 [6] 程存弟主编. 超声技术[M]. 西安: 陕西师范大学出版社, 1993. 163-176.
 [7] 辛乐. 超声波清洗设备的目前发展方向[J]. 应用声学, 2000, 19(2): 44-47.
 [8] 林仲茂. 20世纪功率超声在国内外的发展[J]. 声学技术, 2000, 19(2): 101-104.
 [9] 张镜澄. 调频超声技术的研究[J]. 声学技术, 1993, 12(2): 28-30.
 [10] 任仁. 受控的消耗臭氧层物质的种类及其消耗臭氧层潜能值[J]. 大学化学, 1996, 11(1): 31-35.
 [11] 龚俊杰. 加快替代 CFC 步伐促进清洗工艺的发展[J]. 电子工艺简讯, 1993, (11): 19-20.
 [12] 任建新主编. 物理清洗[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 326-327.

- [6] W. Fred. Schuring et al. Applications of ultrasound in oil industry [J]. Journal of American Oil Chemists Society, 1978, 44 (10): 585-589.
 [7] Purdy K. R. et al. Sonochem. Eng. [J]. Chem. Eng. Prog. Sympser., 1971, 67(109): 68-73.
 [8] 应崇福. 超声学[M]. 北京: 科学技术出版社, 1993. 50-51.
 [9] R. S. Soloff. Ultrasonic aided drying technique[J]. J. Acoust. SOC. Am., 1964, 36(5): 961-966.
 [10] 冯若等. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1992. 44-64.
 [11] 李保国等. 超声技术在农产品加工中的应用[J]. 农机与食品机械, 1998, 2: 37-39.
 [12] N. Senapati. Ultrasound in Chemical Processing [M]. London: JAI Press, 1991. 20-26.
 [13] 赵茜等. 在食品结晶成核中应用超声探讨[J]. 食品工业科技, 1997, 18(5): 71-72.
 [14] Action E., Morris G J. A new technique of keeping fruits to have fresh texture[P]. World Patent WO92/20420, 1992.
 [15] D. Jullan McClements. A. Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing[J]. Trends in food & Technology, 1995, 22(6): 293-299.
 [16] 程存弟. 超声技术—功率超声及其应用[M]. 西安: 陕西师范大学出版社, 1993. 163, 298-301.
 [17] 松浦一雄. 超音波の酒类酿造への利用[J]. 日本酿造协会志, 1994, 89(1): 13-17.
 [18] Lynworth L C. Ultrasonic Measurement for Process Control: Theory, Techniques and Applications [M]. New York: Academic Press, 1989. 160-166.
 [19] Gaonkar A. Characterization of Foods: Emerging Methods [M]. London: Elsevier Publisher, 1995. 100-108.