

声场强化溶液蒸发的效果及机理

马空军¹, 黄玉代¹, 蔺何¹, 盛蕊¹, 贾殿赠¹, 朱家骅²

(1. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046; 2. 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 声场效应对溶液蒸发过程实验表明, 声场促进溶液的蒸发, 不同的声场作用参数和不同的温度, 影响效果不同, 溶液蒸发效率提高 2%~6%, 平均效率提高达 4% 以上。对水-乙醇以及苯-乙醇二组分溶液的超声蒸发动力学过程进行了分析, 表明蒸发速率随时间的关系表现出线性的关系, 两组分之间的体积百分比越接近, 蒸发速率随时间越容易表现出线性的变化关系。通过液气两相平衡、成核和挥发等过程的分析, 认为声场强化溶液蒸发的作用机理是声场具有“空化效应”。声场降低溶液的表面张力, 从而降低了成核势垒, 促进了液体内部的能量交换。增加了汽化成核几率, 使溶液蒸发过程得以强化。

关键词: 声场效应; 溶液蒸发; 强化

中图分类号: TN911

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2008)-03-0375-06

Effects of ultrasonic field on evaporation of solution and mechanism analysis

MA Kong-jun¹, HUANG Yu-dai¹, LIN He¹, SHENG Rui¹, JIA Dian-zeng¹, ZHU Jia-hua²

(1. School of Chemistry and Chemistry Engineering, Xinjiang University, Urumchi 830046, China

2. School of Chemistry Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The ultrasonic effects on the evaporation process have been studied. The results showed that the ultrasonic field promoted evaporation rate with an increase of 2%~6% and averagely more than 4% depending on the parameters of the ultrasonic field and the temperature of the solution. The dynamics process of two-component evaporation process in ultrasonic field for water-ethanol and benzene-ethanol solution is analyzed. The results indicate a linear variation relationship existing between evaporation velocity and evaporation time. The linear relationship is more easily found when the volume ratio between the two components is closer to each other. By analyzing the process of gas-liquid balance as well as nucleus shaping and volatilization, the cavitation effect of ultrasonic field is revealed. The surface tension is reduced by ultrasonic field. So the potential energy to shape nucleus decreases and the internal energy exchange of solution is promoted. The probability of shaping nucleus in gasification increases and the evaporation process of the solution is strengthened thereby.

Key words: effect of ultrasonic field; evaporation of solution; enhancement

1 引 言

声场在工业、农业、国防、医学和生物工程中都

收稿日期: 2007-06-05; 修回日期: 2007-08-28

基金项目: 新疆大学自然科学科学基金项目(BS060102)和新疆自治区高校科研计划重点项目资助(XJEDU2007106)

作者简介: 马空军(1969-), 男, 山东人, 博士, 研究方向为化工传质与分离。

通讯作者: 马空军, E-mail: kjma028@sina.com

加广泛。声场对溶液作用时不改变物质的化学成分, 但改变物质的某些物理性质。超声化传质分离是借助外超声波场来强化传质分离过程的一种新技术。由于声能量与物质间的一种独特的相互作用形式—超声空化^[1], 使其成为过程强化的十分有效的手段。为强化过程而将声场作用于溶液的应用已有文献报道^[2,6]。基于此, 本文主要探讨了声场效应对溶液蒸发过程的影响, 阐述液体空化与蒸发的内在联系, 并就空化对蒸发过程的影响展开实验及机理研究。其次, 试图通过对两组分液体的超声蒸发动力学过程进行

实验研究,初步探索两组分液体的蒸发机理,从而为今后研究多组分液体的蒸发过程奠定基础。

2 主要仪器、原料及实验方法

槽式超声波清洗器(型号:KQ-500DE,频率40kHz,输出功率0~500W)。

实验原料分别为市售NaCl食用盐配制成1wt%的盐水,不同体积配比的苯-乙醇以及水-乙醇液体。

将装有300ml溶液的容器浸入盛有水介质的槽中,使容器内的液面与槽内的液面相齐,并且将容器置于声场比较均匀的地方。为了降低溶液的沸点,采用真空蒸发。容器内液体由可调式超声装置在一定的真空度0.06MPa下进行声场处理。本文超声功率密度是指面功率密度即超声输出功率与超声作用于槽液面面积比值确定。蒸汽通过冷凝收集,通过调整超声输出功率、温度来改变实验参数,保持其它实验条件不变,分别在有无声场处理的情况下进行溶液蒸发实验,考察蒸发速率的变化。

3 实验结果与讨论

3.1 声场处理对盐水溶液蒸发效果的影响

固定声场处理装置的超声功率密度分别为 $I_1=0$ 、 $I_2=0.133\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $I_3=0.167\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $I_4=0.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $I_5=0.233\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,在温度 50°C 、 55°C 、 60°C 、 65°C 下测定溶液的蒸发量,得到声场处理对溶液蒸发效果的影响见图1。

声场效应对溶液蒸发过程实验表明,溶液在不同温度经声场处理后,溶液的蒸发速度均得到了强化。这是由于在一定的辐照声强下,声功率增长意味着声辐射面积增长,输入溶液中的声能增长,则导致溶液蒸发速率亦随之增长。

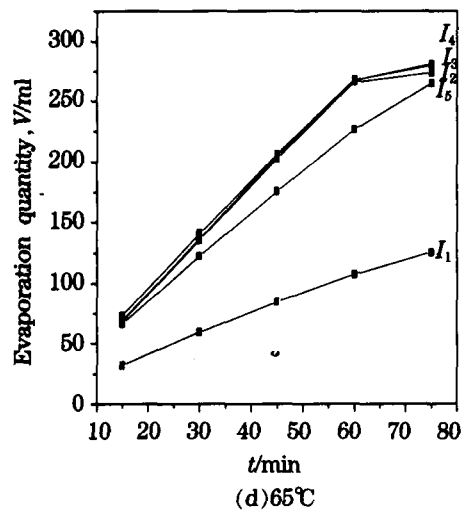
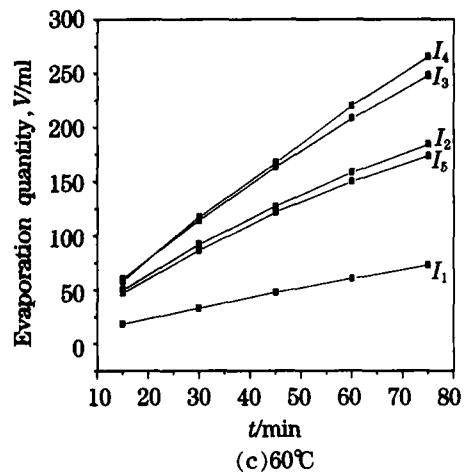
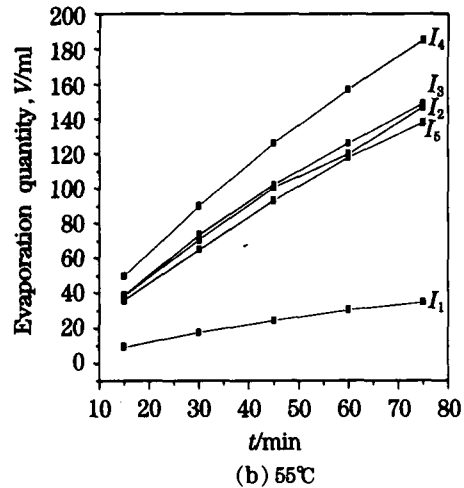
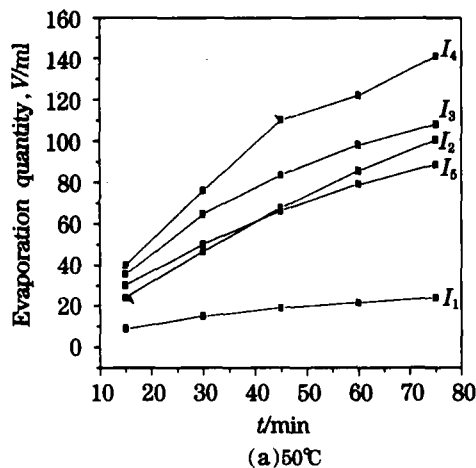


图1 声场处理对溶液蒸发效果的影响
Fig.1 Effects of ultrasonic field treatment on evaporation of solution

3.2 水溶液温度对超声蒸发强化效果的影响

在真空度0.06MPa、超声功率密度为 $I_1=0\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $I_3=0.167\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,研究了溶液温度对超声波强化效果的影响,结果见图2。

由图2可以看出,超声波强化效果受温度的影响很大。这是因为超声作用是通过流体动力学的影响或

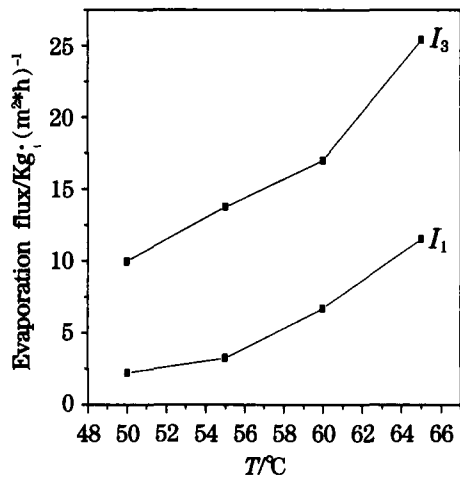


图 2 溶液温度对蒸发效果的影响

Fig.2 Relationship between the solution temperature and evaporation

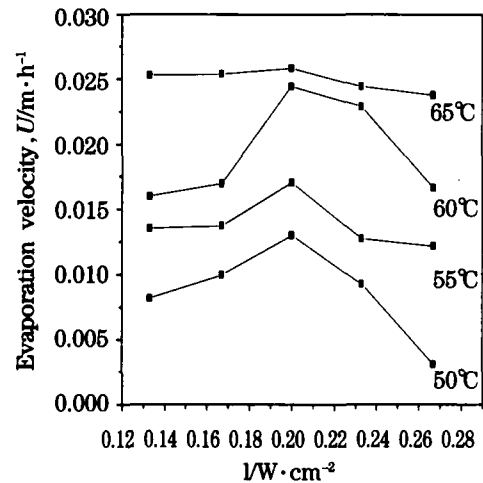


图 3 蒸发效果与声场强度的关系

Fig.3 Relationship between evaporation velocity and ultrasonic intensity

因声空化场的辐射而引起的压力降低所致影响溶液蒸发效果。超声空化是通过降低压力而对液体实施破坏,随着温度的升高,蒸发速度越大,而且蒸发率越大,从而导致温度越高,超声波强化效果越明显。

3.3 声场功率密度的选择

保持上述确定的温度和真空度,调节声场功率密度分别为 $0.133\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.167\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.233\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.267\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 得到蒸发效果和声场功率密度的关系(见图 3)。实验结果显示,在一定超声频率下,超声对溶液蒸发效果的影响存在一个最佳声场功率密度,超过此值,强化效果不但不增强反而减弱,在声场功率密度为 $0.133\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.167\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的范围内溶液蒸发效果随声场功率密度增强而提高。在本实验范围内,溶液蒸发效率提高 2%~6%, 平均效率提高达 4% 以上,在大于 $0.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,溶液的蒸发效果并未随声场功率密度的增加而加强,这表明溶液对声场能的吸收受到很多条件的约束。

液体空化现象是当超声发生器输出的高频电频率与超声换能器固有的振动频率相一致时,激起换能器在共振状态下工作,从而在被处理液体中产生的。同时,并非液体中的所有空泡都能产生明显的空化过程,只有当超声波频率与空泡的自然共振频率相同时,两者之间才能达到最有效的能量耦合。

提高超声波功率密度会使蒸发效果增强。但是,不能无限制地提高超声功率密度,超声功率密度 I 存在一个最大值,因为最大的空化泡半径(R_{max})与使用的声压幅值 P_A 有如下关系^[6]:

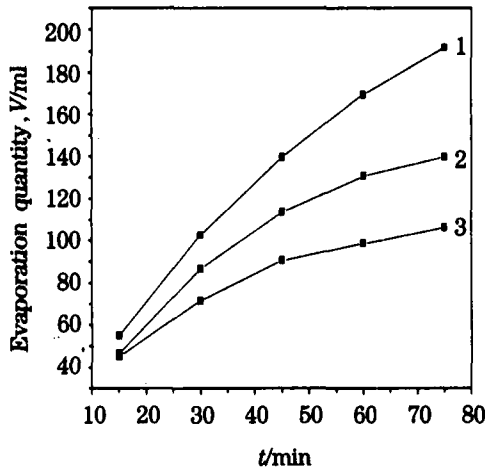
$$R_{\text{max}} = \frac{4}{3\omega_a} (P_A - P_h) \left(\frac{2}{\rho P_A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{2}{3P_h} (P_A - P_h) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

随着 P_A 增加,空化泡在声波膨胀相内可能增长到如此之大,以致它在声波的压缩相内来不及发生崩溃。因此,超声功率密度存在一个上限,当超过此上限,空化泡生长过大,以致在声波压缩相作用时间内来不及发生崩溃。此时,空化核会在声波的负相长得很大而形成声屏蔽,使系统可利用的声场能量反而降低,声空化不但未给液体蒸发表面提供核化胚胎,反而抑制了汽泡胚胎的核化,同时,在较大超声功率密度作用下,有大量空化泡被激活,它们对辐照声束产生较强的散射衰减,这使得在相同的条件下声空化的蒸发强化作用被弱化,导致蒸发速度下降。

3.4 超声场对两组分液体蒸发过程动力学特性的实验研究

单组分液体蒸发过程中的传质阻力来源于气相阻力^[7]。对于多组分液体,由于各组分挥发性能不同,蒸发过程有其特殊性。由于易挥发组分挥发较快,混合液体的组成和性质随时间变化,所以液体蒸发速率是时间的函数。为研究声场作用下两组分液体的蒸发动力学过程机理,利用超声场功率密度为 $0.133\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在温度 50°C , 一定真空度条件下分别对苯-乙醇以及水-乙醇两组分液体在不同体积配比下的蒸发动力学特性进行了实验研究。

图 4 是不同体积比的水-乙醇混合溶液的蒸发量随时间的变化。由图 4 可知,混合溶液蒸发量受体积配比的影响很大。通过不同体积比的水-乙醇混合溶液蒸发量随时间变化趋势的回归分析可以看出,水-乙醇混合溶液蒸发量随时间变化均表现出二次多项式的变化关系。决定系数 R^2 在 $0.9999 \sim 0.9968$ 范围内。体积比相差越小,其蒸发量随时间的变化关系就越容易呈现出二次多项式的变化关系。



1-V(水)/V(乙醇)=1:1; 2-V(水)/V(乙醇)=2:1;
3-V(水)/V(乙醇)=3:1

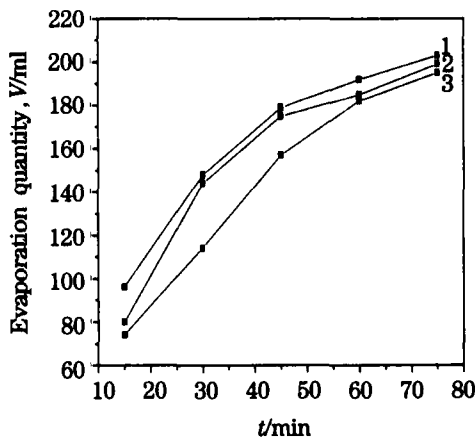
图4 声场处理对水-乙醇溶液蒸发效果的影响

Fig.4 Effect of ultrasonic field treatment on evaporation of H₂O-C₂H₅OH solution

图5是不同体积比的苯-乙醇混合溶液的蒸发量随时间的变化。通过不同体积比的苯-乙醇混合溶液蒸发量随时间变化趋势的回归分析可以看出,苯-乙醇混合溶液蒸发量随时间变化也表现出二次多项式的变化关系。决定系数R²在0.9967~0.9945之间,体积比相差越小,其蒸发量随时间的变化越呈现出二次多项式的变化关系。

比较图4和图5,在超声作用下,从连续声场中水-乙醇、苯-乙醇混合溶液蒸发量与超声辐照时间之间呈二次多项式关系的结论可以推论出连续声场中超声混合溶液蒸发动力学方程具有简单的形式:

$$\frac{dV}{dt} = kt \tag{2}$$



1-V(苯)/V(乙醇)=3:1; 2-V(苯)/V(乙醇)=2:1;
3-V(苯)/V(乙醇)=1:1

图5 声场处理对苯-乙醇溶液蒸发效果的影响

Fig.5 Effect of ultrasonic field treatment on evaporation of C₆H₆-C₂H₅OH solution

式中 k 为超声蒸发速率常数。这表明,对于设定的合适的超声功率和温度,溶液气液界面处的蒸发速率随超声辐照时间的延续线性增加;对于两组分溶液的蒸发,蒸发速率随时间的变化不但与两组分之间的比例有关,还与物质之间的性质有关。水-乙醇混合溶液较苯-乙醇混合溶液更容易表现出蒸发速率呈线性的变化关系,是因为苯的蒸发性能较水更接近于乙醇,由于两者蒸发量的叠加致使蒸发速率线性趋势精度有所减弱。而蒸发性能相差越大的物质组成的溶液,其蒸发性能就越接近于蒸发性能较强的液体的蒸发性能,因此就越容易表现出蒸发速率呈线性的变化关系。蒸发性能较强的组分体积比越大,溶液蒸发速率也越大;对于蒸发性能相差越小的物质组成的溶液,两者蒸发量的叠加使得溶液体积比越大,蒸发速率也越大。

4 声场作用下液气两相转变过程及声场空化效应对气泡核化势垒的作用

液体分子如要变成气态分子,必须对它作一定量的功 W ,即一个处在液体状态或溶解于液体的分子和一个处在气态的分子存在一个能量差 W ,利用量子力学的一般原理可以推出,当液、气达到平衡时,气态分子的浓度为 $n = n_0 e^{-W/kT}$, (n 为气体中单位体积的分子数, n_0 为液体中单位体积的分子数)。从该式可以看出,当液体中单位体积的分子数 n_0 一定时,气态的分子数主要取决于液气能量差 W 与温度 T ,如果温度 T 一定,那么 W 是决定因素,在超声波作用下,由于向体系输入了能量,从而对体系的相平衡产生了影响^[8]。

对于液气两相转变,由范德瓦斯 (Vander Waals) 方程描述为:

$$p = RT/(V-b) - a/V^2 \tag{3}$$

$$(\partial p / \partial V)_T = -RT/(V-b)^2 + 2a/V^3 = 0 \tag{4}$$

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 2RT/(V-b)^3 - 6a/V^4 = 0 \tag{5}$$

解得

$$T_c = 8a/(27Rb), p_c = a/27b^2, V_c = 3b \tag{6}$$

C 为临界点, T_c, p_c, V_c 分别为临界点对应的温度、压力和体积(图6)。

当温度在 T_c 附近时存在一个液气二相共存区域。在范氏方程所示的 $OMGNO'$ 曲线上, OO' 是相平衡线, MO 是表示过热液体,即其压强所对应的平衡温度低于该等温线的温度(液体的实际温度)。过热程度愈高,汽化愈剧烈^[9], $O'N$ 表示过饱和蒸汽,

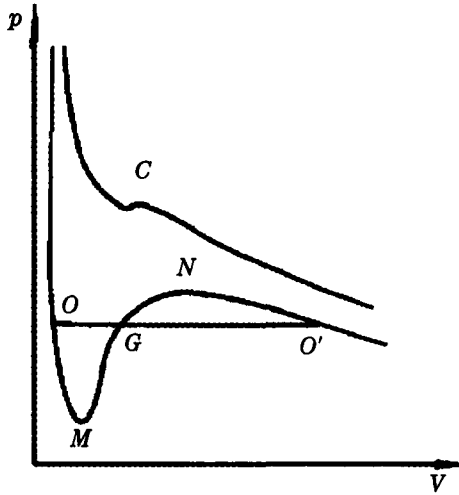


图 6 范德瓦斯方程 p - V 曲线
Fig.6 p - V plot of Vander Waal

MGN 为不稳定状态, $(\partial p/\partial V)_T > 0$, 由于系统内部物质密度的涨落, 便可形成新相, 实现相的转变。

从液体内部产生的极小气泡使得液体与溶液气泡组成二元系统, 此时液体表面张力对二相平衡与转变起很大的作用。从微小气泡的产生逐渐长大成临界核的过程, 由于新相产生了气液界面, 故需向系统提供界面功。系统的界面吉布斯(Gibbs)自由能增加, 即 $\Delta G_A > 0$; 液体过热使过程转化为自发的, 即 $\Delta G_A < 0$ 。系统总的吉布斯自由能为

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V \quad (7)$$

若液气界面张力为 σ , 气泡长大到气液界面面积为 A 时, 界面能为 σA , 且当液体受压力 p_0 时, 若产生压力为 p_g 、体积为 V_g 的气泡, 则必须抵抗弯曲界面附加压力 $(p_g - p_0)$ 而作功 $(p_g - p_0)V_g$, 故:

$$\Delta G_A = \sigma A - (p_g - p_0)V_g \quad (8)$$

若过热液体及气体的分子化学势分别为 μ_l 及 μ_g , 则产生 n 个分子的气泡时, 有

$$\Delta G_V = n(\mu_g - \mu_l) \quad (9)$$

因临界点时气液平衡, $\mu_l = \mu_v, \mu_v$ 为饱和蒸汽分子化学势, 故

$$\Delta G_V = n(\mu_g - \mu_l) = nKT \ln(p_g/p) \quad (10)$$

式中 K 为波尔兹曼(Boltzmann)常数, p 为临界核饱和蒸汽压, $KT = p_g V_g$ 。

若超声空化气泡是半径为 r 的球形, 则有

$$\begin{aligned} p_g &= p_0 + 2\sigma/r \\ p &= p_0 + 2\sigma/r_c \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma A - (p_g - p_0)V_g + p_g V_g \ln(p_g/p) \\ &= 4\pi r^2 \sigma + (4/3)\pi r^3 \{-2\sigma/r + (p_0 + 2\sigma/r) \cdot \\ &\quad \ln[(p_0 + 2\sigma/r)/(p_0 + 2\sigma/r_c)]\} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} (\partial \Delta G/\partial r)_{T,n} &= (16\pi r \sigma/3 + 4\pi r^2 p_0) \cdot \\ &\quad \ln[(p_0 + 2\sigma/r)/(p_0 + 2\sigma/r_c)] \end{aligned} \quad (13)$$

对于临界核 $r=r_c$, $(\partial \Delta G/\partial r)_{T,n} = 0$, ΔG 为极大值 ΔG_c , 将 $r=r_c$ 代入式(11)得:

$$\Delta G_c = 4\pi r_c^2 \sigma/3 \quad (14)$$

ΔG_c 即为气泡核化势垒, 在 $r < r_c$ 时, $(\partial \Delta G/\partial r)_{T,n} > 0$, 只有 $r > r_c$ 时, $(\partial \Delta G/\partial r)_{T,n} < 0$, 气泡才能长大。

将式(11)代入式(14)得:

$$G_c = (16\pi r \sigma/[3(p-p_0)^2]) \quad (15)$$

沸点时 $p \rightarrow p_0$, $\Delta G \rightarrow \infty$, 故气体不过热不可能汽化; 当外压 p_0 一定时, 液体温度高于沸点时 p 增大, σ 减少才有可能汽化。

声场处理的溶液蒸发过程效果相对于无声场作用明显。超声处理能改变物质内部结构, 使之物理性质发生变化, 如声场处理能使很多液体粘度和表面张力显著下降^[10-12], 即经声场作用后气泡核化势垒因表面张力的减小而减小临界半径也减小, 由于分子热运动引起的液体密度涨落克服更小的势垒时, 过热达到极限, 使更小的气泡得到汽化。从而提高了溶液的蒸发速率。这一结果与上述实验相符, 认为声场空化效应是降低了气泡核化势垒和临界半径, 利于克服成核时的能障, 达到强化蒸发过程的目的。

5 结论

- (1) 超声场效应对溶液蒸发过程具有促进作用。提高了蒸发速率。
- (2) 声场强化液体蒸发效果随液体温度不同而不同。温度越高, 声场影响效果越明显。
- (3) 在一定超声频率下, 超声对液体蒸发效果存在一个最大声场功率密度, 具有合适的值才能得到较好的强化效果。超过此值, 强化效果不但不增强反而减弱。
- (4) 超声场下, 水-乙醇、苯-乙醇混合溶液的蒸发速率随时间呈现出线性的变化关系, 且两组分之间的体积百分比越接近, 蒸发速率随时间越容易表现出线性关系。
- (5) 理论分析认为声场主要起到了“空化效应”的作用, 促使气泡核化势垒和临界半径降低, 微小的气泡得以汽化, 加速了蒸发过程, 提高了蒸发效率。

参 考 文 献

[1] 高贤娴, 陈伟中. 存在内外质量交换的声空化泡动力学模型[J]. 声学技术, 2006, 25(3): 201-203.
GAO Xianxian, CHEN Weizhong. Dynamical model of acoustic cavitation bubbles with mass exchange[J]. Techni-

- cal Acoustics, 2006, 25(3): 201-203.
- [2] 全贞花, 马重芳, 陈永昌, 等. 超声波抗垢强化传热技术的研究进展[J]. 应用声学, 2006, 25(1): 61-64; 2006, 25(3): 201-203.
QUAN Zhenhua, MA Chongfang, CHEN Yongchang, et al. Advances in research on ultrasonic anti-fouling technology to enhance heat transfer[J]. Applied Acoustics, 2006, 25(1): 61-64.
- [3] 郭平生, 韩光泽, 张妮, 等. 超声波场强化解吸速率的机理及场协同分析[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(2): 300-305.
GUO Pingsheng, HAN Guangze, ZHANG Ni, et al. Mechanism and fields synergism analysis of desorption enhancement by Ultrasonic Field[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(2): 300-305.
- [4] Manickavachagam Muruganandham, YANG Jingshen, and Jerry J Wu. Effect of ultrasonic irradiation on the catalytic activity and stability of goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at acidic medium[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46(3): 691-698.
- [5] 卢群, 丘泰球, 罗登林. 超声辐照促进声化学产额的研究及应用[J]. 声学技术, 2005, 24(4): 215-218.
LU Qun, QIU Taiqiu, LUO Denglin. Sonochemical yield promoted by ultrasound irradiation and its application[J]. Technical Acoustics, 2005, 24(4): 215-218.
- [6] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 安徽科技出版社, 1992.
FENG Ruo, LI Huamao. Sonochemistry and its application [M]. An Hui science and technology Press, 1992.
- [7] Mackey D, Matsugu R S. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water[J]. The Canada journal of chemical engineering, 1973, 51(8): 434-439.
- [8] 冀红霞, 李忠, 谢兰英. 超声波对活性炭吸附苯酚相平衡的影响[J]. 化学工程, 2001, 29(5): 10-13.
XI Hongxia, LI Zhong, XIE Lanying. Effects of ultrasound on the adsorption phase-equilibrium of phenol on activated carbons[J]. Chemical Engineering(China), 2001, 29(5): 10-13.
- [9] 刘俊吉, 史宇文. 加压下二元液体混合物的过热极限[J]. 化工学报, 1997, 48(1): 8-14.
LIU Junji, SHI Yuwen. Limits of superheat of binary liquid mixtures under pressures[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 1997, 48(1): 8-14.
- [10] 胡松青, 李琳, 郭思远, 等. 功率超声对溶液性质的影响[J]. 应用声学, 2003, 22(1): 26-30.
HU Songqing, LI Lin, GUO Siyuan, et al. Effect of power ultrasound on some properties of several solution[J]. Applied Acoustics, 2003, 22(1): 26-30.
- [11] 王成会, 林书玉. 超声空化效应对溶液电导率的影响[J]. 声学技术, 2006, 25(4): 309-312.
WANG Chenghui, LIN Shuyu. Impact of ultrasonic cavitation upon electrical conductivity of solution[J]. Technical Acoustics, 2006, 25(4): 309-312.
- [12] 张明铎, 任金莲. 超声对清洗剂溶液性能的影响[J]. 声学技术, 2001, 22(4): 164-169.
ZHANG Mingduo, REN Jinlian. Ultrasonic effect on the performance of detergent solution[J]. Technical Acoustics, 2001, 22(4): 164-169.