

超声波对脱气与未脱气氯化铵溶液结晶的影响

余德洋^{1,2}, 刘宝林¹, 吕福扣¹

(1. 上海理工大学, 上海 200093; 2. 河南城建学院, 河南平顶山 467036)

摘要: 为了阐明超声波强化饱和溶液结晶的机理, 分别研究了超声波对脱气饱和氯化铵溶液与未脱气饱和氯化铵溶液结晶的影响。结果显示, 在相同超声波辐射下, 脱气饱和氯化铵溶液与未脱气饱和氯化铵溶液的结晶均得到了强化, 但未脱气饱和氯化铵溶液白浊化开始时间显著小于脱气饱和氯化铵溶液白浊化开始时间, 未脱气氯化铵溶液结晶晶粒比脱气氯化铵溶液结晶晶粒更细小。这表明超声空化以及声场中溶液分子振动引起的能量、温度及密度的波动对饱和溶液的结晶均有影响, 但空化是强化饱和溶液结晶的主要因素。

关键词: 结晶; 超声波; 空化; 晶体; 溶液

中图分类号: TQ026.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2012)-02-0193-05

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2012.02.015

Influence of ultrasonic waves on crystallization of ammonium chloride solution and degassed solution

YU De-yang^{1,2}, LIU Bao-lin¹, LÜ Fu-kou¹

(1. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, He'nan, China)

Abstract: In order to clarify the enhancement mechanism of saturated solution crystallization by ultrasound, the effects of ultrasonic waves on crystallization process of saturated ammonium chloride solution and degassed solution are investigated by using a novel ultrasonic cold stage device. The results show that the use of ultrasound could accelerate the crystallization process of both ammonium chloride solution and degassed solution, but the cooling rate and cloudiness time of ammonium chloride solution are much less than those of degassed solution. Furthermore, sonocrystallisation of ammonium chloride solution can result in smaller crystals than those induced by sonocrystallisation of degassed solution. It is concluded that cavitation and fluctuations of density, energy and temperature induced by ultrasound are factors that affect the crystallization process of saturated solutions. But cavitation is a major factor for the enhancement of saturated solution crystallization.

Key words: crystallization; ultrasonic waves; cavitation; crystal; solution

0 引言

结晶是一种极为常见的相变现象, 在结晶过程中控制晶体粒径的大小有着重要意义。如细化晶粒可提高金属与无机材料的力学性能及使用性能^[1], 而在食品、药品等低温冻结保存中通过细化冰晶可减小冰晶对冻结产品的损伤, 从而提高冻结保存质量^[2,3]。超声波在控制晶体粒径大小方面可以发挥重要作用。

实验研究表明: 水、液态金属以及饱和溶液等的结晶过程中应用低频高功率超声波既能够增加

液体的成核速率^[4-9], 又能抑制晶体的生长速度^[10-12], 从而使得结晶产品中晶体粒径较小。但是超声波影响结晶的作用机理尚不清楚, 尤其对超声波影响饱和溶液结晶机理的研究就更少。目前试图解释超声结晶机理的理论有多种, 其中 Hickling^[5]提出的理论被多数人接受, 他认为超声波在水中传播会产生空化现象, 当空化气泡崩溃时会使邻近区域的压力上升超过 1GPa, 从而引起水的液固平衡温度上升, 增大了水过冷度, 因此促进过冷水中冰晶核生成。由于氯化铵等固体在水中的溶解度受压力影响非常小, 所以 Hickling 理论并不能解释超声波强化饱和氯化铵水溶液在降温过程中析出氯化铵晶体的结晶现象。

本文利用自行设计的超声波实验台分别研究了超声波对脱气饱和氯化铵水溶液与未脱气饱和氯化铵水溶液结晶的影响, 并根据实验结果对低频高功率超声波影响饱和氯化铵水溶液结晶的机理

收稿日期: 2011-08-05; 修回日期: 2011-10-27

基金项目: 上海市东方学者计划、上海市重点学科项目(S30503)及上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1001)

作者简介: 余德洋(1973—), 男, 江苏兴化人, 博士生, 讲师, 研究方向为制冷及低温工程。

通讯作者: 刘宝林, Email: bliuk@163.com

进行了讨论。

1 材料及方法

1.1 实验装置

文中结晶所需的实验样品为 80℃ 的饱和氯化铵水溶液。自行设计的实验装置如图 1 所示, 由五部分组成。(1) 实验样品容器: 结晶用的饱和氯化铵水溶液(3 cm³)盛放于一个带有橡胶塞的玻璃试管内(外径为 14 mm, 内径为 13 mm, 高为 130 mm)。(2) 温度检测系统: 由 T 型热电偶(铜-康铜)、ADAM-4018/4520 测温模块(中国台湾研华公司)和计算机组成。与 ADAM 模块连接的热电偶电极紧贴贴在玻璃试管的外壁以获得试管内氯化铵溶液的温度, 在预备实验中已证实试管内溶液的温度与玻璃试管外壁温度是非常接近的。(3) 显微视频成像系统: 由 SVM-20 显微镜及 MV1.3H 型 CCD 摄像机(上海巍途光电技术有限公司)组成。(4) 超声波浴系统: 由超声容器、超声振子及超声波发生器(上海声浦超声波设备厂)组成, 其中 6 个超声振子均匀地粘在超声容器的底部, 超声波从底部向上传播到超声容器内的液体中。超声频率为 40 kHz, 电功率范围在 0~600 W 可以调节。(5) 冷却系统: 通过将盛放饱和氯化铵溶液样品的玻璃试管浸入超声容器中的自来水里, 超声容器内自来水与制冷循环器(新芝 DL-2020 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司, 其控温范围为: -20℃~100℃, 恒温精度为±0.1℃)自来水构成一个闭合循环回路, 实验中自来水降温所需的冷源由制冷循环器提供。

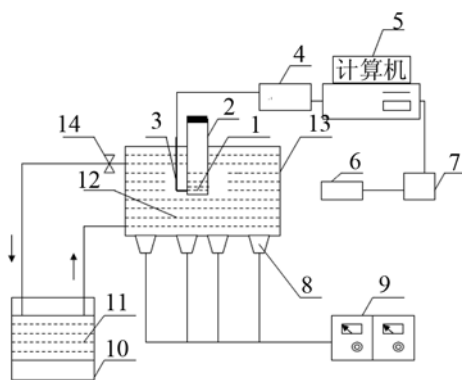


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1-water sample; 2-a test tube; 3-thermometer probe; 4-ADAM modules; 5-computer; 6-a telescopic lens; 7-video camera; 8-ultrasonic transducer; 9-ultrasonic generator; 10-Refrigerated circulator; 11,12-coolant; 13-ultrasonic tank; 14-flow control valve

1.2 实验样品制备

未脱气饱和氯化铵溶液的制备: 取 396 g 化学

纯氯化铵(纯度 99.5%)溶解于 600 g 二次蒸馏水中, 配制成 80℃ 的饱和氯化铵水溶液, 然后将体积约为 3 cm³ 的未脱气饱和氯化铵水溶液移入一个玻璃试管内。

脱气饱和氯化铵溶液的制备: 首先将 1000 g 的二次蒸馏水放入一个不锈钢盆中, 然后用固定在台秤上的电炉加热上述钢盆中的二次蒸馏水, 并保持煮沸状态以便去除水中气体^[13,14]避免超声空化的发生, 不锈钢盆中二次蒸馏水煮沸时间不少于 30 min 后, 因蒸发致使质量减为 660 g 时, 将 396 g 化学纯氯化铵(纯度 99.5%)加入沸腾的二次蒸馏水中, 再使上述氯化铵溶液保持煮沸状态约 5 min 左右, 溶液会因水继续蒸发至质量减为 996 g 后停止加热, 便制得了 80℃ 的脱气饱和氯化铵水溶液。然后将立即将体积约为 3 cm³ 的脱气饱和氯化铵溶液移入一个玻璃试管内, 紧接着把此试管以 30° 倾角置于酒精灯上加热, 待试管口喷出大量水蒸气时迅速塞上橡胶试管塞, 这样可利用向外喷的水蒸气排除试管内空气。

1.3 实验方法

为了分析不同超声效应对饱和溶液结晶的影响, 本文对如下三种条件下的氯化铵溶液结晶现象进行了研究。(1) 经超声波处理的未脱气饱和氯化铵水溶液的结晶(即溶液中存在空化效应); (2) 经超声波处理的脱气饱和氯化铵水溶液的结晶(即有超声作用, 但无空化发生); (3) 未经超声波处理的未脱气饱和氯化铵水溶液的结晶。在上述三种条件下, 每次实验中首先将盛有氯化铵溶液的玻璃试管浸入温度为 90℃ 的超声容器内的水中, 并使 90℃ 的水温保持 5 min 以确保试管内氯化铵溶液中无晶粒析出, 然后超声容器内的自来水均以 6℃/min 的降温速率从 90℃ 冷却, 降温过程中通过紧贴在试管外壁的热电偶来测得试管内样品的温度变化, 热电偶每隔 30 s 测温一次, 同时利用一套视频成像系统来观察氯化铵水溶液中有大量白色晶体(以实验条件(3)下, 温度冷至 73℃ 时, 溶液中析出的晶体量为参照标准)开始出现的时间, 即为氯化铵水溶液白浊化开始时间。实验条件(1)与(2)中, 每次实验均在氯化铵水溶液温度(即热电偶测量温度)降至 80℃ 时开始连续施加超声波, 超声波作用时间为 30 s, 施加超声的电功率均为 180 W。考虑到超声容器中各点的超声强度是不均匀的, 每次实验时确保试管被放置于超声容器内同一点。

为了分析不同超声效应对结晶晶体粒径大小的影响, 在测定完上述氯化铵结晶温度变化及溶液

白浊化开始时间后, 重新更换实验样品(配制好的氯化铵溶液)及玻璃试管重复上述三种条件的实验。每次实验中, 待氯化铵溶液在结晶过程中的温度降至 65°C 时用滴管吸取玻璃试管内的氯化铵水溶液滴在载玻片上。待载玻片上水分蒸发后, 将盛有氯化铵晶体的载玻片置于 ECLIPSE 50i 显微镜(Nikon CORPORATION)下观察结晶体晶粒的大小, 显微镜镜头为 20X 物镜。

2 结果与讨论

2.1 超声波对氯化铵溶液结晶过程的影响

不同条件下的 80°C 饱和氯化铵溶液结晶过程中温度的变化曲线如图 2 所示。从氯化铵溶液的冷却曲线可以看出, 虽然每次实验中超声容器内自来水的降温速率相同, 但不同实验条件下的氯化铵溶液冷却速度却不一样。未经超声波处理的氯化铵溶液冷却速度最大, 结晶过程中温度降低最快; 经过超声波处理的未脱气氯化铵溶液冷却速度最小, 结晶过程中温度降低最缓慢; 而经过超声波处理的脱气氯化铵溶液结晶过程中温度降低速率介于上述两者之间。

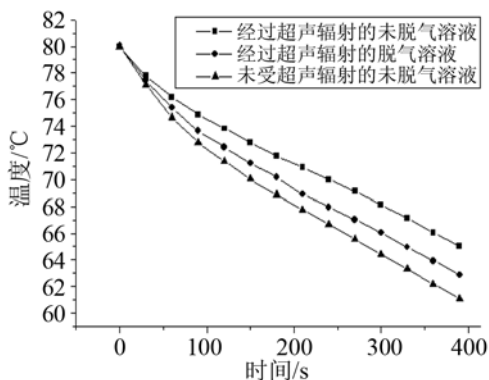


图 2 饱和氯化铵溶液结晶过程中温度变化

Fig.2 Cooling curves of various saturated ammonium chloride solution

经超声波辐射后, 因超声热效应使氯化铵溶液中产生的热量会很快地经试管薄壁传递给超声容器内的自来水, 进而会被循环流动的自来水将这部分热量带走, 所以引起氯化铵溶液结晶过程中温度降低速率存在差异的原因不是超声波在溶液中产生的热效应。根据氯化铵在水中溶解时会吸热, 而在水中析出氯化铵晶体时会放热这一现象, 可以推测氯化铵溶液中结晶速率不一样导致了溶液结晶过程中温度降低速率并不相同。虽然脱气溶液中没有空化效应^[13,14], 但超声波在脱气液相中传播时, 仍会引起脱气溶液中溶液分子振动(声能是通过传

声媒质分子振动实现传播的), 声波通过后, 溶液分子又会返回正常位置。声波引起溶液分子振动这一现象类似于拉扯垂直弹簧的一端而引起的运动现象, 故超声波连续通过溶液(即使没有空化效应)时, 溶液中会形成交替的密集区与稀薄区^[15]。又因试管内溶液的温度分布并不均匀, 中间处溶液温度高, 近试管壁处溶液温度低, 故声场中溶液分子振动使脱气溶液中不断发生浓度、温度及能量的波动起伏, 冷却的饱和溶液内部的浓度、温度及能量的波动起伏将促进氯化铵晶核的生成。即经超声辐射的脱气饱和氯化铵溶液在降温过程中生成的晶核数目比无超声作用的溶液多, 故经超声作用的未脱气溶液结晶速率大, 放热速率相应大, 导致脱气氯化铵溶液结晶过程中温度降低速率小于未受超声作用的氯化铵溶液。

超声波在未脱气溶液中传播时会产生剧烈的空化效应, 高压的空化气泡在崩溃瞬间形成的强冲击波及微射流对溶液有强烈的搅拌作用, 使得氯化铵溶液内部发生巨大的能量起伏、浓度起伏及温度起伏。溶液中空化效应导致的能量、浓度及温度波动起伏要比声场中溶液分子振动所引起的能量、浓度及温度波动起伏剧烈的多。因而未脱气饱和氯化铵溶液与脱气饱和氯化铵溶液在降温过程中遭受相同超声波辐射时, 未脱气饱和氯化铵溶液中更易于形成溶质晶核, 结晶速率更大, 结晶过程中温度降低速率也就更小。

2.2 超声对氯化铵溶液白浊化开始时间的影响

图 3 为不同条件下饱和氯化铵溶液白浊化开始时间。图 3 表明, 未受超声波作用的未脱气饱和氯化铵水溶液白浊化时间(即从溶液温度为 80°C 时刻至水溶液中开始出现大量氯化铵白色晶体的时间)为 86 s, 该白浊化开始时间要长于经超声处理的脱气饱和氯化铵水溶液的白浊化开始时间(71 s), 经超声波处理的未脱气饱和氯化铵水溶液的白浊化开始时间最短(45 s)。由上述三种不同条件下饱和氯化

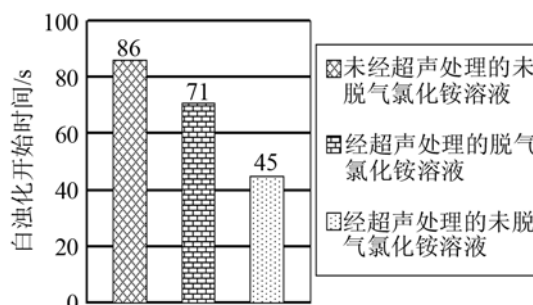


图 3 不同条件下饱和氯化铵溶液白浊化开始时间

Fig.3 Cloudiness time of ammonium chloride solution under different experimental conditions

铵溶液白浊化开始时间的比较结果表明：超声波具有加快饱和氯化铵溶液结晶速率的作用，声场中溶液分子的振动对缩短饱和氯化铵溶液白浊化开始时间的幅度比空化效应低很多。这是由于空化效应比声场中溶液分子振动更利于晶核的形成，即超声空化效应是加快饱和氯化铵溶液结晶速率的主要因素。

2.3 超声对氯化铵溶液结晶体晶粒度的影响

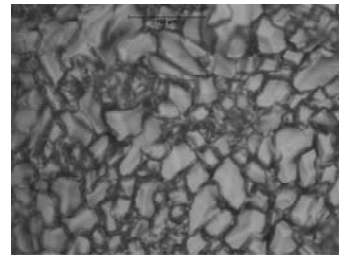
图4显示了超声场中溶液分子振动与空化效应对结晶后氯化铵晶体形状的影响。图4(a)是未经超声波作用的未脱气饱和氯化铵水溶液结晶后的晶体，该晶体较为粗大，且晶体粒径分布不均匀。与无超声波条件下结晶相比，经超声波作用的脱气饱和氯化铵水溶液结晶后的晶体要细小，晶体粒径分布也要均匀些(图4b)。这是由于声场中溶液分子振动引起的能量、温度及浓度波动起伏促进了溶液中晶核的生成，使得脱气溶液在超声波作用下生成更多的晶核，相同体积溶液中晶核数量越多，结晶后晶体粒径就越细小。与经超声波处理的脱气饱和氯化铵水溶液结晶相比，经超声波作用的未脱气饱和氯化铵水溶液结晶后晶体更加细小，晶体粒径分布更为均匀(图4c)。这是由于超声波的空化效应不仅能进一步增加溶液中一次晶核的生成速率，而且空化气泡在受压过程中产生的高温及空化气泡在崩溃时产生的微射流对晶体分裂均有促进作用，即强化溶液二次晶核生成，导致溶液中晶核的数量上升，从而进一步细化了晶体的粒径。

由于未脱气饱和氯化铵水溶液与脱气饱和氯化铵水溶液在降温过程中应用工况参数完全相同的超声波后，两者不同之处在于脱气溶液中没有发生空化效应^[13,14]，因而可以推断：超声场中溶液分子振动与空化效应对提高饱和溶液结晶速率及降低晶体的粒径尺寸均有强化作用，但空化效应对饱和溶液结晶的强化作用更加显著。

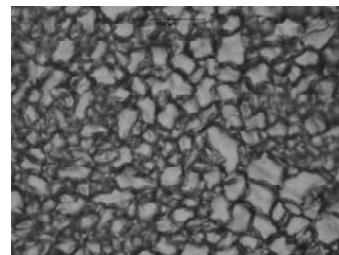
3 结 论

在饱和溶液降温过程中应用超声波可显著地强化溶液的结晶过程，本文通过实验研究了超声波在饱和氯化铵水溶液中引起的溶液分子振动以及空化效应对结晶的影响，并依据实验结果对超声波影响饱和溶液结晶机理进行了理论分析，得到如下结论：

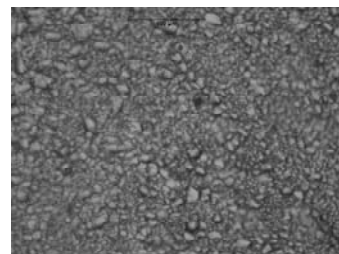
(1) 超声场中溶液分子振动与空化效应均有助于细化饱和溶液结晶后的晶体粒径尺寸，但空化效



(a) 未经超声处理



(b) 经超声处理的脱气氯化铵溶液



(c) 经超声处理的未脱气氯化铵溶液

图4 不同条件下饱和氯化铵溶液结晶体形状图

Fig.4 Micrograph for ammonium chloride crystals by cooling

应对细化晶体的作用更为显著。

(2) 声场中溶液分子振动以及空化效应均能缩短饱和氯化铵水溶液在冷却过程中的白浊化开始时间，加快饱和溶液的结晶过程，但超声空化效应是强化饱和溶液结晶过程的主要因素。

参 考 文 献

- [1] 李新涛, 高学鹏, 李廷举, 等. 连铸过程中超声细晶技术研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 377-380.
LI Xintao, GAO Xuepeng, LI Tingju, et al. A Experimental Study of Grain Refinement by Ultrasonic Treatment during Continuous Casting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 377-380.
- [2] Adriana E Delgado, Liyun Zheng, Da-Wen Sun. Influence of Ultrasound on Freezing Rate of Immersion-frozen Apples[J]. Food Bioprocess Technol, 2009, 2(3): 263-270.
- [3] 余德洋, 刘宝林, 王伯春. 超声波对蔗糖溶液中树枝冰晶生长速度的影响[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(8): 91-94.
YU Deyang, LIU Baolin, WANG Bochun. Effect of Ultrasound on the Growth Velocity of Dendritic Ice in Sucrose Solution[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(8): 91-94.
- [4] Mathieu Saclier, Roman Peczkalski, Julien Andrieu. A theoretical model for ice primary nucleation induced by acoustic cavitation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1): 98-105.
- [5] Robert Hickling. Transient High-pressure solidification associated with cavitation in water[J]. Physical Review Letters, 1994, 73(21): 2853-2856.

- [6] Chow R, Blindt R, Chivers R, et al. A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound[J]. *Ultrasonics*, 2005, **43**(4): 227-230.
- [7] Hottot Auérlie, Nakagawa Kyuya, Andrieu Julien. Effect of ultrasound-controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions[J]. *chemical engineering research and design*, 2008, **86**(2): 193-200.
- [8] 王光龙, 张保. 超声对硫酸钙结晶过程影响的研究[J]. *应用声学*, 2003, **22**(4): 21-24.
WANG Guanglong, ZHANG Baolin. The effect of ultrasonic wave on calcium sulfate crystallization[J]. *Applied Acoustics*, 2008, **22**(4): 21-24.
- [9] Zhang X, Inada, Tezuka A. Ultrasonic-induced nucleation of ice in water containing air bubbles[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, **10**(2): 71-76.
- [10] 李杰, 陈伟庆, 刘青. 超声处理对饱和 NH_4Cl 水溶液结晶过程的影响[J]. *安徽工业大学学报*, 2008, **25**(3): 255-258.
LI Jie, CHEN Weiqing, LIU Qing. Effect of ultrasonic treatment on crystallization process of saturated NH_4Cl aqueous solution[J]. *J. of Anhui University of Technology*, 2008, **25**(3): 255-258.
- [11] 余德洋, 刘宝林, 孙演玉. 功率超声强化溶液冻结机理的研究进展[J]. *低温与超导*, 2010, **38**(2): 51-55.
YU Deyang, LIU Baolin, SUN Yanyu. Advances in the mechanism of enhancement of solution crystallization by power ultrasound[J]. *Cryogenics and Superconductivity*, 2010, **38**(2): 51-55.
- [12] 宋国胜, 胡松青, 李琳. 功率超声在结晶过程中应用的进展[J]. *应用声学*, 2008, **27**(1): 74-79.
SONG Guosheng, HU Songqing, LI Lin. Advances in application of Power ultrasound to crystallization[J]. *Applied Acoustics*, 2008, **27**(1): 74-79.
- [13] Shinfuku NOMURA, Koichi MURAKAMI, Yuuichi SASAKI. Streaming induced by ultrasonic vibration in a water vessel[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(6A): 3636-3640.
- [14] ul-Haq E, white D. A, Adeleye S A. Freezing in an ultrasonic bath as a method for the decontamination of aqueous effluents[J]. *The Chemical Engineering Journal*, 1995, **57**(1): 53-60.
- [15] Mason T J. *Practical Sonochemistry*[M]. Ellis Horwood, Chichester, 1999, 18-19.