

的解析表达式,有助于提高图像重建速度。图3给出的3-D成像系统用于 $128 \times 64 \times 64$ 像素三维成像时,图像重建时间为数分钟;用于 128×64 像素的二维成像时,图像重建时间仅为数秒钟,已接近于实时成像了。

参考文献

[1] Maye, K., Marklein, R., Langenberg, K. J., and

Kreutter, T., *Ultrasonics*, 28 July (1990), 241—255.

- [2] Herman, G. T., Tuy, H. K., Langenberg, K. J. and Sabatier, P., *Basic Methods of Tomography and Inverse Problems*, Adam Hilger Bristol, 1987.
- [3] Langenberg, K. J., *Wave Motion*, 11 (1989), 99—112.
- [4] Schuler, C. F., Hua Lee and Glen Wade, *IEEE Trans. SU-31-4* (1984), 195—217.

44-48

声化学反应器, 声化学, 反应器

声化学反应器研究进展*

赵逸云

(云南大学化学系 昆明 650091)

冯若 鲍慈光 徐克利

(南京大学声学研究所 南京 210008)

1993年2月24日收到

TB559

自八十年代后期以来,超声应用于有机合成、金属有机化学、电化学、聚合物化学等领域,取得了大量研究成果,引起了越来越多的化学工作者的兴趣^[1-4]。利用超声波获取化学效应时,有许多实验参数需要加以控制,诸如超声频率、声强、处理时间、体系温度、外部压力、溶剂以及反应物浓度等。因此,为了适应声化学研究的需要,必须设计合适的反应器。国际上在这方面的研究十分活跃^[5-11],近年来研制和发展了许多新型的声化学反应器。本文拟对近年来国际上出现的实验室用声化学反应器作一简要介绍,以期对我国这方面的工作有所促进。

第一台商品化的液哨乳化机于1951年问世,经过四十多年的发展,现代液哨乳化机的基本设计如图1所示^[12]。

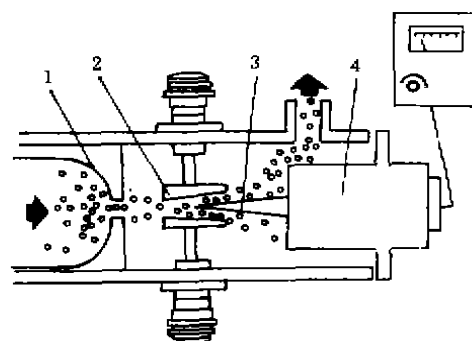


图1 液哨乳化机

1.小孔; 2.调节器; 3.簧片; 4.共振块。

一、液哨式反应器

液哨式乳化机在工业上应用很广,在实验室中则适于用来处理液-液反应体系。一个成功的例子是 Davidson 等人将其用于加速酯的水解反应^[12]。据认为,它对化学反应的加速作用主要归因于使反应体系很好地乳化。

这类反应器与其它反应器的区别在于,它是在媒质内由射流冲击簧片产生超声波,而不是从外部把换能器产生的超声波引入媒质内。

簧片到小孔的距离是固定的,最大声强可通过调节器改变射流的形状来取得。最新的设计还使用了共振块,当其发生共振时,就可以使簧片产生更强的空化效应。

图2为英国 Lucas 公司生产的微型液哨式乳化机,其处理量为2l/min,操作压力为12bar

* 本课题为南京大学近代声学实验室研究基金资助项目。

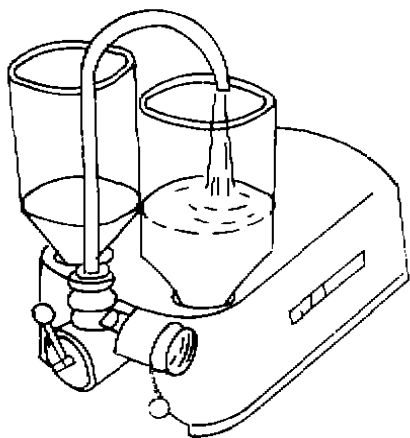


图2 微型液响式乳化机

($1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$)。对于在实验室中用于处理液-液反应很方便。

二、槽式声化学反应器

普通的超声清洗机由一个不锈钢浴槽和若干个固定在槽底部的超声换能器构成。作为反应器使用时,反应液可以直接装入槽内,或者先将反应液盛在玻璃反应器中,再将此容器浸入清洗槽中(图3)。

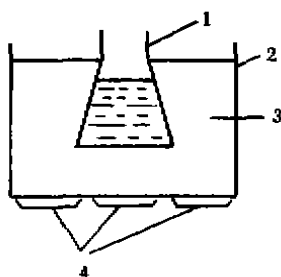


图3 超声清洗槽式反应器

1.反应容器; 2.清洗槽; 3.水; 4.超声换能器

由于超声清洗机是一种价廉易得的超声设备,因此,许多声化学实验都是用它来进行的。但它有一些缺点,一是清洗槽内的声强较小,一般不超过 $5\text{W}/\text{cm}^2$, 加上超声波在穿过反应器底部时声波的反射、衰减等损耗,真正进入反应液中的声强将更小。二是作用于反应液的是一个混响声场,各种参数难以准确控制,因而试验

应用声学

结果的重现性较差。

近年来对这类反应器作出了许多改进,已出现了一些为实验室使用而专门设计的具有较大声强的槽式声化学反应器。

图4为德国的 A. Henglein 设计的一种高频(1MHz)槽式声化学反应器。他使用了厚度为声波半波长的铝及玻璃分别作为浴槽底和反应器底,且反应器被直接耦合在槽底上,这就保证了超声波能量得以有效地传入反应液中^[4]。图5为 Henglein 设计的另一种用于密闭条件下超声处理液态反应物的装置。超声频率为1MHz,换能器的发射面积为 25cm^2 , 声波穿过厚度为一个波长的金属底后进入水浴,再穿过

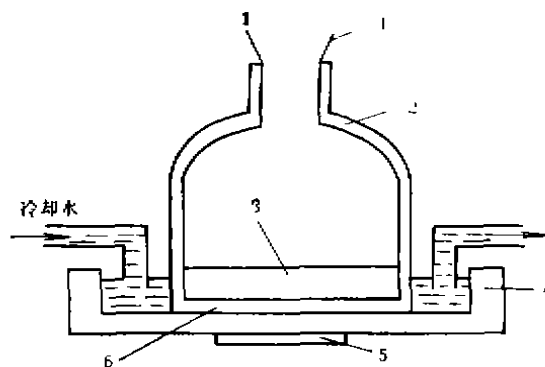


图4 高频槽式声化学反应器

1.接头; 2.玻璃反应器; 3.反应液; 4. $\lambda/2$ 铝壳; 5.换能器; 6. $\lambda/2$ 玻璃底。

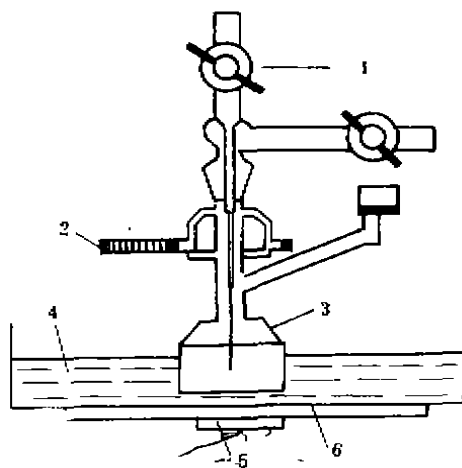


图5 具有密闭气氛的槽式声化学反应器

1.气阀; 2.螺旋夹; 3.薄壁玻璃反应器; 4.冷浴; 5.换能器; 6.金属块。

薄壁玻璃底进入反应液。反应器的薄壁使反应液能迅速与水浴进行热交换。由于声强很大，声波在液体表面被反射，使反应液被强烈扰动，甚至会形成一个“小喷泉”。

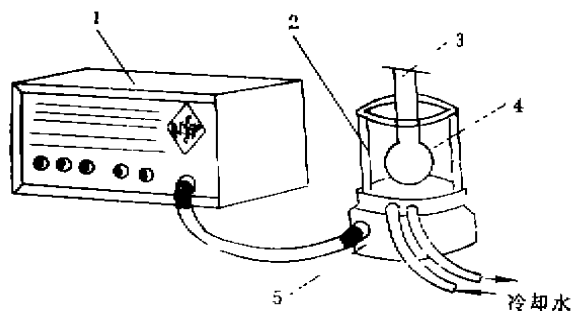


图6 高效槽式声化学反应器
1. 发生器；2. 冷却夹套；3. 反应器；4. 浴池；
5. 聚焦式换能器。

图6为德国 Ultraschalltechnik K. W. Meinhadt 公司 1991 年新推出的一种 800kHz 的高效槽式声化学反应器。它使用了特别设计的单聚焦式超声换能器，使局部声强可达 $500\text{W}/\text{cm}^2$ ，槽外配有双层冷却夹套，可以方便地控制反应温度。

三、探头式声化学反应器

这是一种很有效的声化学反应器，其声强可达数百 W/cm^2 。因为探头直接浸入反应液中发射超声波（图7），所以能量损耗很低。这

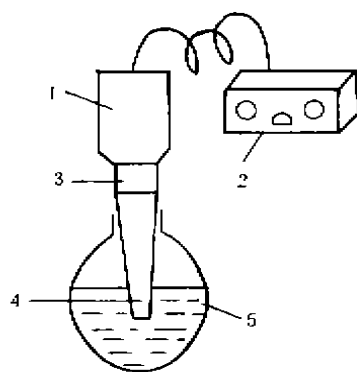


图7 探头式声化学反应器
1. 换能器；2. 发生器；3. 变幅杆；4. 端部；5. 反应容器。

种装置自 1959 年作为生物细胞破碎机首次问世以来，为适应声化学工作的需要，近年来已作了许多改进。

就探头本身而言，目前多设计为可拆卸的（图8）。这样可以根据所需声强的大小随时选用端面大小合适的探头。同时，这种设计也便于使用加长杆，以便能将探头伸入各种细长口径的反应器中。此外，探头的发射端也设计成可拆卸的，这样，当探头被空化严重腐蚀后，只需更换端部，而不必更换价格昂贵的整个探头。

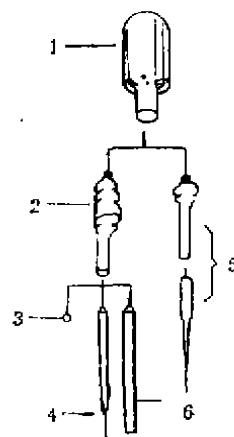


图8 可拆卸的探头
1. 换能器；2. 变幅杆；3. 可替换端；4. 线性尖端；5. 阶梯形尖端；6. 延长杆。

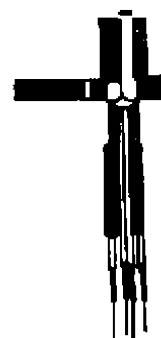


图9 多头式探头

美国 Sonics & Materials 公司于 1990 年推出了一种多头式探头（图9）。能在相同条件下一次处理四个样品，这对需要处理多种样品的研究者特别有用^[15]。

该公司的另一种流通式探头则设计为中空（图10）。液体可从上端流入探头，再从探头的下端流出，直接进入空化场，从而形成有效的乳化或雾化。它可用于处理粘度小于 40CP 的液体或含有细小颗粒的悬浊液。处理量从几毫升到升的量级。

在主机及换能器部分，多设计有振幅及频率的自控电路，以随时确保提供最佳的空化效应。多模式的脉冲辐射反应器，能使反应液体在脉冲间歇期内散热，从而减少温升。功率表

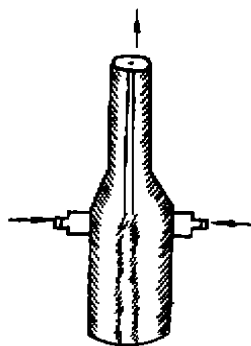


图 10 流通式探头

则可随时显示出探头消耗的实际电功率^[16]。

探头式声化学反应器一般工作在 20—40 kHz 频段,但比利时 Undatim Ultrasonics 公司新近推出的多频声化学反应器(图 11)配有 20,40,60 和 80kHz 的四种探头,可用于研究频率对化学反应的影响。该机还具有自动跟踪换能器共振频率的功能,可使之在反应进行时输入的功率保持恒定^[10]。

杯内探头式声化学反应器(图 12),是清洗槽式及探头式反应器的综合体。它的上部是一个可控温的水槽,反应容器浸入杯中,受到来自下方的超声波的辐射,反应液受超声辐射较均匀。这种反应器克服了清洗槽式声强小而探头式又因探头表面会被空化腐蚀而产生微小金属

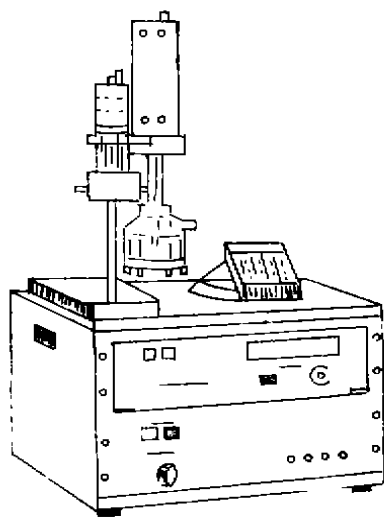


图 11 多频声化学反应器

应用声学

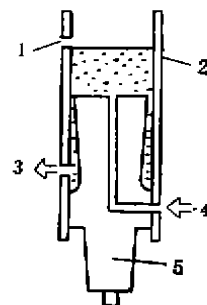


图 12 杯式变幅杆结构反应器

1.溢出口; 2.杯; 3.冷却剂出口;
4.冷却剂入口; 5.变幅杆。

颗粒污染反应液的缺点,因而受到欢迎。而且其实验结果的重现性较好^[10]。

Undatim 公司推出的正交反应器(图 13)将两个不同频率的超声场从相互垂直的方向辐照反应器内液体, MHz 频段的超声场可有效地增强传质效果。这种不同频率的正交超声辐照的组合,较之单频情况能明显地改善声化学反应^[16]。

除了上述几大类外,为了适应声化学的研究,还有一些特别设计的反应器,使那些需要在回流、惰性气体保护以及加压等条件下进行的声化学反应成为可能。

图 14 所示的反应器可用于加压下的化学反应^[17]。

Suslick 设计的反应器(图 15)则带有加入或取出样品或气体以及插温度计的支管。可以在探头的节点处攻上螺纹,用带密封圈的轴套

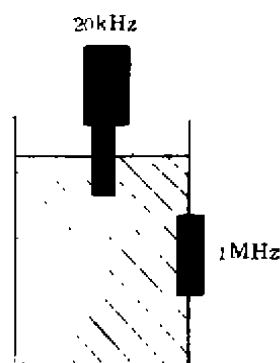


图 13 正交反应器

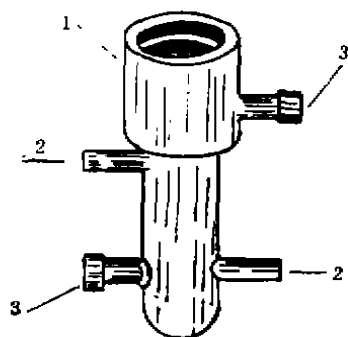


图 14 加压型反应器

1. 密封套; 2. 冷却水进、出口; 3. 气体进、出口。

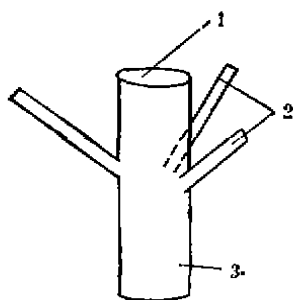


图 15 Suslick反应池

1. 超声探头入口; 2. 支管; 3. 玻璃反应器。

把反应池与探头很好地密封接合起来, 保持反应的气氛^[17]。

因为空化作用是促进声化学反应的主动力, 所以对于易于产生空化的任何频率声波都应该是可用于声化学反应的。近年来, 一些学者开展了低频率声能的探索性研究。如 Arc Sonics Inc. 使用 200Hz 的可听声波。为此设计了 12m 长的变幅杆, 设备较大。在变幅杆端部可获得 6mm 的振幅, 在声化学中可用于大量物料的混合或粉碎。1992 年 8 月, Mason T. J. 应邀在南京大学所作报告中提到, Margulis 则试用了 20 Hz 的声波 (可听声的频率下限), 驱动 10cm 长的金属棒作活塞振动。该系统通过焊接的塑料圆环传输振动, 可产生变形气泡,

并伴有发光现象。他认为该系统用于混合处理, 有希望推向市场。

综上所述, 随着声化学研究的迅速进展, 各种新型的反应器相继应运而生。各国的研究单位及大公司都投入相当的人力物力, 开发新的声化学反应器, 促进声化学的发展。我国目前这方面的研究工作尚在起步阶段, 有必要迅速赶上, 大力开展这方面的科研工作, 使声化学这一崭新的化学分支能为我国的科技与经济的发展作出应有的贡献。

参 考 文 献

- [1] Suslick K. S., *Science*, **247** (1990), 1373.
- [2] Bremner D., *Adv. Sonochem.*, **1**(1990), 1-37.
- [3] Luche J. L., *Ultrasonics*, **25-1**(1987), 40-44.
- [4] Lorimer J. P., Mason T. J., *Chem. Soc. Rev.*, **16-2**(1987), 239-274.
- [5] Margulis M. A. Zh. Vses. Khim. O-Va. im. D. I. Mendeleeva, **35-5** (1990), 579-586.
- [6] Suslick, K. S. (ed.) *Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH, New York, 1988.
- [7] Goodwin, T. J., *Critical Reports in Applied Chemistry*, Number 28, Chemistry with Ultrasound, Elsevier, 1990.
- [8] Martin, C. J. and Law. A. N. R., *Ultrasonics*, **21**(1983), 85.
- [9] Mason, T. J. and Lorimer, J. P., *Sonochemistry, Theory, Applications and Uses of Ultrasound on Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., 1988.
- [10] Mason, T. J., *Practical Sonochemistry, Users Guide to Application in Chemistry and Chemical Engineering*, Ellis Horwood Ltd., 1991.
- [11] 冯若, 李化茂, *声化学及其应用*, 安徽科技出版社, 1992, 44-64.
- [12] Davidson, R. S., Safdar, A., Spencer, J. D., et al., *Ultrasonics*, **25-1** (1987), 35-9.
- [13] Booth, S.E., *Ultrasound as a method of mixing dispersion and homogenisation*, Dawe Ultrasonics Document.
- [14] A. Henglein, *Adv. Sonochem.*, **JAI**, **3**(1992).
- [15] Vibracell, Sonics & Materials Inc., Publication, 1990.
- [16] A. F. Dmitrieva and M. A., Margulis, *Russ. J. Phys. Chem.*, **59**(1985), 1569.
- [17] Sonicator, Heat Systems Ultrasonics Co. Publication, 1987.