

VÝKONOVÝ ULTRAZVUK A JEHO APLIKACE

VÁCLAV ŠTENGL a JAN ŠUBRT

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy
stengl@iic.cas.cz

Došlo 5.9.03, přepracováno 29.1.04, přijato 5.2.04.

Klíčová slova: ultrazvuk, kavitace, sonochemie, delaminace

Obsah

1. Úvod
2. Kavitace
3. Delaminace
4. Výkonové ultrazvukové zařízení
5. Aplikace ultrazvukového vlnění
6. Závěr

1. Úvod

Ultrazvuk spadá do oblasti akustiky a náleží mu celý frekvenční rozsah nad slyšitelností lidského ucha. V ultrazvukové technice se stanovila tato hranice nad 20 kHz. Účinky ultrazvuku při šíření ve sledovaném prostředí závisí na intenzitě (resp. amplitudy), frekvenci kmitů a na vlastnostech prostředí. Pasivní ultrazvuk (pod hodnotou kavitačního prahu) se využívá tam, kde kmitání dosahuje pouze takové intenzity, která nevyvolává žádné fyzikální nebo chemické změny. Používá se pro měřicí a kontrolní techniku (diagnostický ultrazvuk). Aktivní ultrazvuk pracuje s vyššími intenzitami přibližně nad $50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (cit.¹).

Ultrazvukový výkon je charakterizován velmi vysokými opakovanými rychlostmi s velkým zrychlením (10^5 g) při amplitudách 50–70 mm. Aktivní ultrazvuk již může způsobit fyzikální nebo chemické změny v daném prostředí. Většina efektů v kapalném a plynném prostředí závisí na kavitaci a mikroproudění nebo povrchové nestabilitě vznikající na rozhraní kapalina-kapalina nebo kapalina-plyn. Využití aktivní ultrazvukové energie se dá rozdělit do tří skupin:

- a) mechanický efekt – čištění, vrtání, svařování, mletí, rozprašování,
- b) fyzikálně-chemický efekt – emulgace, homogenizace, filtrace, extrakce, difuze, krystalizace, urychlování rozpouštění,
- c) chemický efekt – vliv na rychlost, průběh a výtěžek reakcí, tvorba volných radikálů, urychlení oxidace, hydrogenace a katalyzátorových procesů atd.

2. Kavitace

Kavitace je množina jevů spojená se vznikem, růstem či oscilacemi a zánikem (kolapsem) dutin (bublin) v kapalině. V důsledku působení ultrazvukových vln na kapalinu dochází lokálně k periodickému „zhušťování“ a „zředňování“ kapaliny. Při poklesu tlaku dochází v určitých místech kapaliny ke vzniku parních bublinek. Při následném nárůstu tlaku dochází k jejich kolapsu doprovázenému prudkým zvýšením tlaku a teploty. Kavitace se objeví, když amplituda budící akustické vlny dosáhne určité hodnoty, která se nazývá kavitační práh. Proto musí mít generátor akustických vln dostatečný výkon, který však nelze zvyšovat libovolně. Zvyšování výkonu generátoru nad určitou hranici se neprojevuje růstem výkonu přenášeného do kapaliny. Příčinou tohoto jevu je právě kavitace, která vznikla na povrchu kmitajícího akustického zářiče. Jestliže kapalina, která je v dotyku s povrchem zářiče, není schopna tento povrch sledovat, a když se se zrychlením pohybuje od povrchu zářiče, dojde k odtržení kapaliny. Mezi kmitajícím povrchem a kapalinou vznikne dutina (bublina). Shluk těchto bublin brání přenosu akustického pole do kapaliny. Kavitační pole na konci ultrazvukového nástroje je na obr. 1. Při ultrazvukovém čištění dochází ke kombinaci efektu kavitace kapaliny s chemickým působením obsažených účinných látek na povrch čištěného předmětu (ultrazvukové vany). V nejbližším okolí těchto bublinek dochází k pozoruhodnému uvolnění energie, lokální nárůst teploty spojený s tímto dějem se odhaduje až na 3000°C a tlaky v oblastech stovek MPa v nanosekundových časových úsecích. Kavitace je vlastně studeným vařením v kapalině. Průvodním dějem akustických kavitačních dějů je sonoluminiscence.

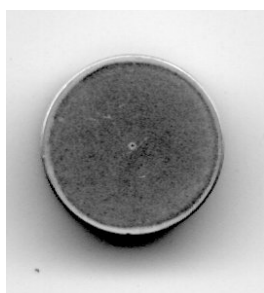
V důsledku kavitace dochází také ke kavitačnímu narušení konců vlnovodů, a tím k jejich opotřebení



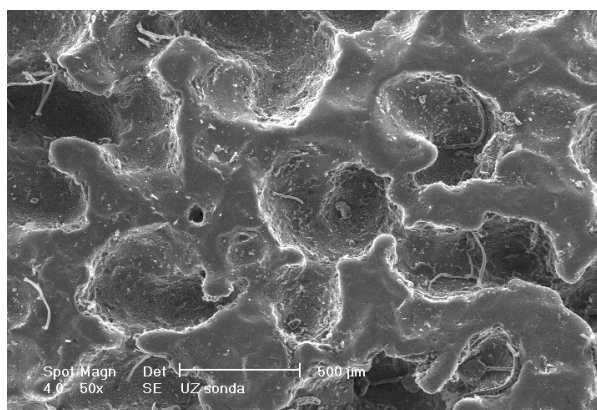
Obr. 1. Kavitace ve vodě



Obr. 2. Korozní narušení konce vlnovodu z hliníku



Obr. 3. Korozní narušení konce vlnovodu z titanu



Obr. 4. Korozní narušení konce vlnovodu z hliníku při zvětšení elektronovým scanovacím mikroskopem

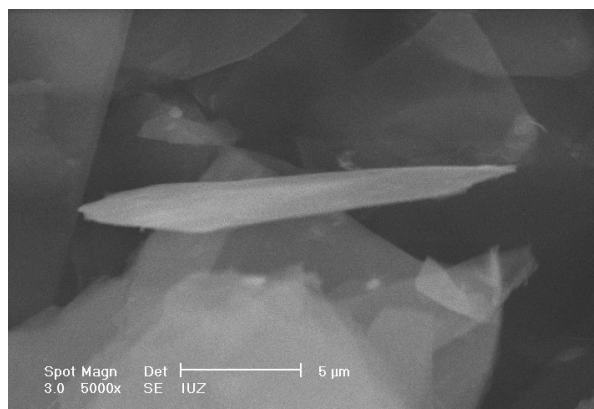
a k postupnému snižování přeneseného výkonu. Pro srovnání je uvedeno kavitační narušení konce sonifikátoru (vlnovodu) z duralu a titanu (obr. 2 a 3) a snímek tohoto narušení z elektronového scanovacího mikroskopu (obr. 4).

3. Delaminace

Jestliže se zavede do kapaliny ultrazvukové vlnění o akustickém výkonu větším než $50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (tyčový ultrazvuk), dochází v důsledku kavitačních dějů v kapalině k rozkmitání jednotlivých částic v axiálním směru podle



Obr. 5. Stojaté vlnění v kapalině

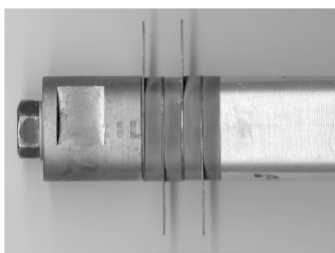


Obr. 6. Snímek slídy po delaminaci ultrazvukem ze scanovacího elektronového mikroskopu

frekvence podélného vlnění a následně k oddělování jednotlivých vrstev. Při použití tyčového vlnovodu dochází navíc v místech vzniku stojatého vlnění (obr. 5) k plastickým deformacím, a tím k rozduřování částic. Tato metoda delaminace² kvantitativně upřednostňuje štípnutí materiálu po jednotlivých vrstvách a nedochází prakticky k žádnému drcení a tvorbě prachových nedelaminovaných částic, tak jako u klasického mletí. Ultrazvukovým vlněním je možno připravit např. delaminované částice slídy s tloušťkou pod 1 mm. Na obr. 6 je slída (muskovit) delaminována výkonovým ultrazvukem.

4. Výkonové ultrazvukové zařízení

Výkonové ultrazvukové zařízení se skládá z elektrického zdroje (power, generator) a sonifikátoru³ (ultrasonic horn). Vlastní zdroj je generátor sinusového proudu a napětí o frekvenci nad 20 kHz. Tímto napětím jsou buzeny přes přizpůsobovací LC člen vlastní piezokeramické měniče. Sonifikátor se skládá z piezoelektrického



Obr. 7. Piezokeramický složený měnič (transducer) sandvičové konstrukce



Obr. 8. Zesilovač amplitudy (horn)



Obr. 9. Tip - konec vlnovodu (ultrazvukový nástroj)



Obr. 10. Sonifikátor se stupňovitým vlnovodem

měníče (transducer, converter, viz obr. 7), kde dochází k přeměně elektrické energie na mechanické kmity a vlnovodu (ultrasonic horn). Vlnovod (obr. 8) nebo také zesilovač amplitudy (ultrazvukový přenosový článek nebo také koncentrátor) je ta část sonifikátoru, kde dochází ke zvětšení amplitudy mechanického kmitu. Z hlediska efektivity ultrazvukového zařízení je výhodné, aby konec vlnovodu (horn tips) byl výměnný (obr. 9). Základní tvary vlnovodů jsou kuželový, exponenciální, katenoidální, fourierovský a stupňovitý. Podle toho, jaký má vlnovod tvar, tak se také zvyšuje amplituda výchylky na konci vlnovodu a také mechanické napětí ve vlnovodu. Největší zesílení má vlnovod stupňovitý a fourierovský, nejmenší zesílení vlnovod kuželový. Kombinací základních tvarů vlnovodů vznikají složené ultrazvukové přenosové články. Jednotlivé kombinace a matematické vztahy k výpočtům jednotlivých tvarů vlnovodů lze nalézt v následující literatuře^{1,4}. Sonifikátor se stupňovitým vlnovodem je zobrazen na obr. 10.

5. Aplikace ultrazvukového vlnění

1. Emulgace a homogenizace⁵ – využívá se při míchání jinak nerozpustných a nemísitelných kapalin. Umožňuje vytvořit emulze s malým rozměrem částic v rozmezí pod 1 mm. Emulze jsou stabilnější a ne vždy je třeba použít stabilizátorů. Zajímavá je např. emulze vody s naftou pro pohon motorových vozidel, která vytvoří nehořlavou směs a umožňuje ušetřit až 20 % paliv a výrazně tak snížit obsah škodlivých látek ve spalínách. Další využití je možné v potravinářském průmyslu při výrobě jogurtů, kečupů, past, při zpracování čokolády atd. Velmi významné je využití při výrobě slitin. Se speciálním, chlazeným sonifikátorem, je možné získat slitiny s velkou homogenitou a konstitucí krystalové mřížky.
2. Desintegrace – ultrazvukové energie je možno použít při mletí křehkých materiálů, dále je možno ultrazvuku použít pro rozrušování shluků krystalů, v mikrobiologii pro rozbíjení buněk a bakteriálních kultur.
3. Delaminace¹ – rozlískovávání destičkovitých materiálů, např. mletí slídy a spekularitu.
4. Dispergace – využití při výrobě barev, pigmentů, farmaceutických výrobků, brusných a leštících past atd.
5. Odplyňování kapalin – s kombinací s vakuem se hodí hlavně pro velmi viskózní kapaliny, oleje a dále kapaliny, ve kterých obsah kyslíku vyvolává korozi. Ultrazvukové odplynění je možné také využít při úpravě kovových a skelných tavenin.
6. Koagulace – využití pro urychlení sedimentace zpracování odpadů, urychlení koagulace při úpravě vody apod.
7. Krystalizace – ultrazvukové kmity umožňují řízení velikosti krystalů, zabráňují tvoření shluků a srůstů.
8. Úprava a čištění vody⁶ – při intenzitě ultrazvukového pole nad $50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ dochází k poškození nebo zničení 97–99 % bakterií, dále dochází k okysličení vody zvýšenou ozonizací.
9. Chemické reakce – přehled aplikací v anorganické chemii je uveden v^{7–12}, ultrazvuk urychluje homogenizaci i heterogenní reakce¹³, pomocí ultrazvuku lze dosáhnout větších reakčních výtěžků^{13,14}, aktivuje a regeneruje katalyzátory, lze připravovat materiály s obsahem nanočástic^{10,15–18}, umožňuje také jednoduchou přípravu sonogelů¹⁹, aerogelů a xerogelů, lze provádět reakce, které neprobíhají za normálních laboratorních podmínek²⁰, hydrolýza roztoků solí (sonolýza)^{21,22} atd. Široce je již ultrazvuk využíván v syntetické organické chemii^{23–30}.

6. Závěr

V rámci řešení projektů MPO ČR PZ-CH/06 (1997–2001) a FD-K/005 bylo zkonstruováno a odzkoušeno laboratorní ultrazvukové zařízení o výkonu až 300 W. Pro vý-

počet tvarů vlnovodů byl použit program³¹ CARD v.8.62. Přístroj se ukázal jako velmi vhodný pro většinu tradičních i nových aplikací ultrazvuku v anorganické chemii. Ve srovnání s běžně dostupnými komerčními přístroji se popsané zařízení vyznačuje vysokým výkonem a jeho konstrukce je přizpůsobena požadavkům většiny chemických aplikací jak z korozního hlediska, tak i z hlediska bezpečnosti (ČSN EN 55011 – skupina 2, třída B a dále ČSN EN 61000-4-2 až 61000-4-5).

Práce vznikla v rámci řešení projektu MPO ČR PZ-CH/06 (1997–2001) a FD-K/005 (2000–2003).

LITERATURA

- Švehla Š., Figura Z.: *Ultrazvuk v technologii*. SNTL, Praha 1984.
- Štengl V., Šubrt, Karas M.: CZ PV2000-2815 (2002).
- Štengl V., Karas M.: CZ PV2000-4323 (2000).
- Brdička M., Samek L., Taraba O.: *Kavitace*. SNTL, Praha 1981.
- Rassokhin D.N.: J. Phys. Chem., B, 102, 4337 (1998).
- Davydov L., Reddy E. P., France P., Smirniotis P. G.: Appl. Catal., B 32, 95 (2001).
- Suslick K. S.: Sci. Am. 260, 80 (1989).
- Suslick K. S., Price G. J.: Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 295 (1999).
- Suslick K. S.: Science 247, 1439 (1990).
- Suslick K. S., Hyeon T. W., Fang M. M.: Chem. Mater. 8, 2172 (1996).
- Suslick K. S.: Mater. Res. Soc. Bull. 20, 29 (1995).
- Wang Y. Q., Yin L. X., Palchik O., Hachon Y. R., Koltypin Y., Gedanken A.: Langmuir 17, 4131 (2001).
- Savrun E., Toy. C.: J. Mater. Sci. Lett. 16, 1164 (1997).
- Huang W. P., Tang X. H., Wang Y. Q., Koltypin Y., Gedanken A.: Chem. Commun. 15, 1415 (2000).
- Shafi K., Koltypin Y., Gedanken A., Prozorov R., Balogh J., Lendvai J., Felner I.: J. Phys. Chem., B 101, 6409 (1997).
- Dhas N. A., Koltypin Y., Gedanken A.: Chem. Mater. 9, 3159 (1997).
- Kumar R. V., Diamant Y., Gedanken A.: Chem. Mater. 12, 2301 (2000).
- Shafi K., Gedanken A., Prozorov R., Balogh J.: Chem. Mater. 10, 3445 (1998).
- Štengl V., Bakardjia S., Maříková M., Bezdička P., Šubrt J.: Mat. Lett. 57, 3998 (2003).
- Jeevanandam P., Koltypin Y., Gofer Y., Diamant Y., Gedanken A.: J. Mater. Chem. 10, 2769 (2000).
- Zhan J. H., Yang X. G., Wang D. W., Xie Y., Qian Y. T.: Inorg. Chem. Commun. 2, 447 (1999).
- Kumar V. G., Aurbuch D., Gedanken A.: Ultrason. Sonochem. 10, 17 (2003).
- Cabello N., Cintas P., Luche J. L.: Ultrason. Sonochem. 10, 25 (2003).
- Gaplovsky A., Toma S., Luche J. L., Kimura T., Jakubikova B., Gaplovska K.: J. Photochem. Photobiol., A 152, 135 (2002).
- Leveque J. M., Luche J. L., Petrier C., Roux R., Bonrath W.: Green Chem. 4, 357 (2002).
- Kimura T., Harada H., Ando T., Fujita M., Leveque J. M., Luche J. L.: Chem. Commun. 2002, 1174.
- Gaplovsky A., Toma S., Luche J. L., Jakubikova B., Gaplovska K., Mraanova R.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 652 (2002).
- Ando T., Kimura T., Fujita M. A., Leveque J. M., Luche J. L.: Tetrahedron Lett. 42, 6865 (2001).
- Toma S., Gaplovsky A., Luche J. L.: Ultrason. Sonochem. 8, 201 (2001).
- Kardos N., Luche J. L.: Carbohydr. Res. 332, 115 (2001).
- CARD (Computer Aided Resonator Design), Krell Engineering, www.krell-engineering.com

V. Štengl and J. Šubrt (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague*): **Power Ultrasound and Its Applications**

The power ultrasonic device described consists of an electric power ultrasound source (generator) and an electroacoustic transducer with a mechanical transformer (sonicator). The generator operates at the frequency 25 kHz and enables transfer of power up to 300 kW into a piezoelectric transducer. The changes in acoustic loading of the medium into which the sonicator emits are compensated by feedback. The device can be used in applications utilizing the cavitation process in liquids, e.g. degassing of liquids, water treatment (sterilization) in swimming pools, laboratory preparation of sonogels, initiation and acceleration of organic reactions. In modifications of technologies, the device can be used for delamination of tabular minerals (mica, specularite), for dispersing of pigments in a solvent and, after impedance adjustment, for milling of powdery materials.