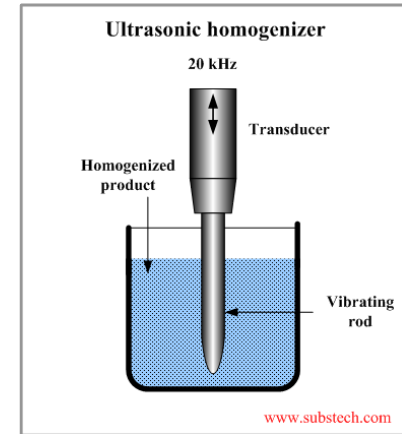
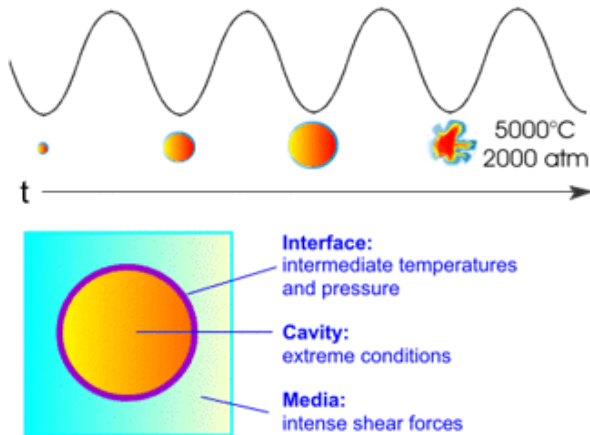


Сучасні методи синтезу та аналізу



Лекція 3:

Ультразвукова активація фізико-хімічних процесів

Викладач:

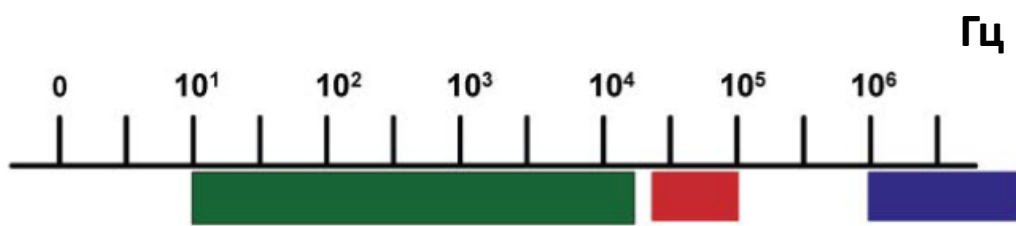
проф. Чебанов Валентин Анатолійович




E-mail: chebanov@karazin.ua

Група кафедри прикладної хімії на ФБ:

<https://www.facebook.com/groups/applied.chemi/>

УЛЬТРАЗВУК



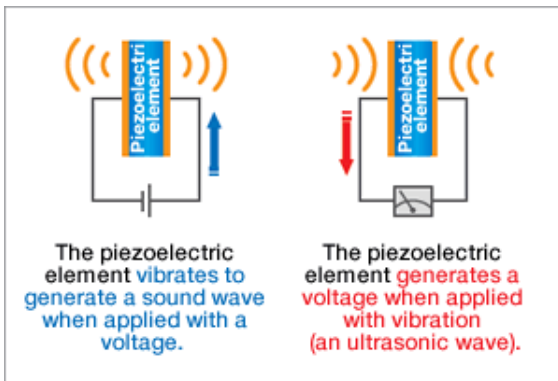
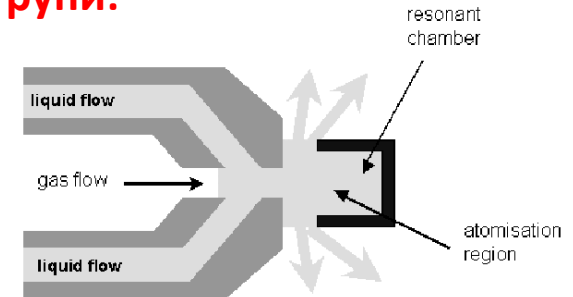
-  Звук, який чує людина (16 Гц – 18 кГц)
-  Потужний низькочастотний ультразвук (20 кГц – 1 МГц) – область сонохімії та обладнання для чищення
-  Високочастотний діагностичний ультразвук (1 МГц – 10 МГц)



1883 – Френсіс Гальтон розробив акустичний випромінювач, який працював за принципом свистка (розсічення повітряного потоку клином, який розташований поруч з акустичним).

Випромінювачі ультразвуку можна поділити на дві великі групи:

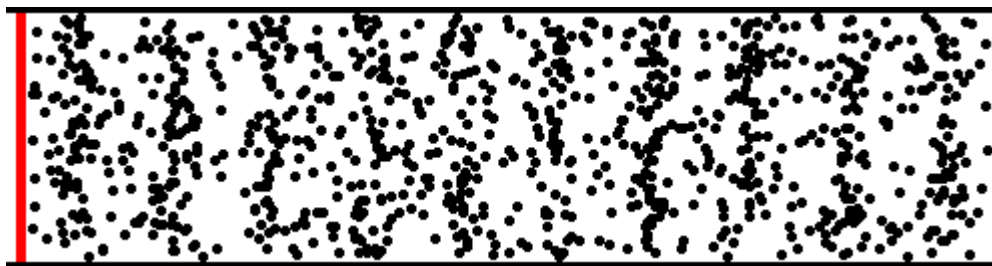
- випромінювачі-генератори – коливання в них збуджуються завдяки наявності перешкод на шляху постійного потоку – струму газу або рідини (свистки, камертони, сирени тощо);



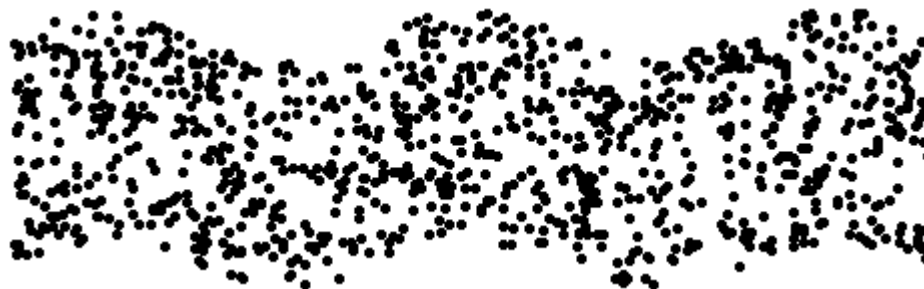
- електроакустичні перетворювачі, які перетворюють вже задані коливання електричного струму в механічні коливання твердого тіла, частіше за все, п'єзоелектричного кристала.

РОЗПОВСЮДЖЕННЯ ЗВУКОВИХ (АКУСТИЧНИХ) ХВИЛЬ

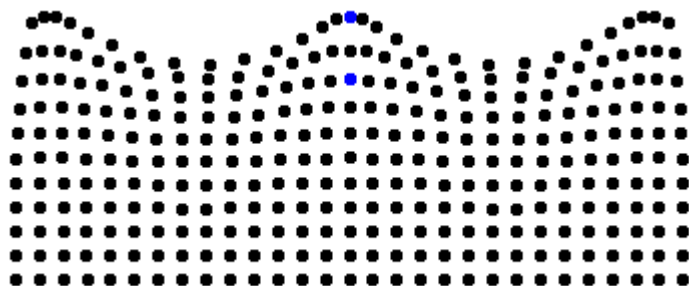
ПРОДОЛЬНА ХВИЛЯ



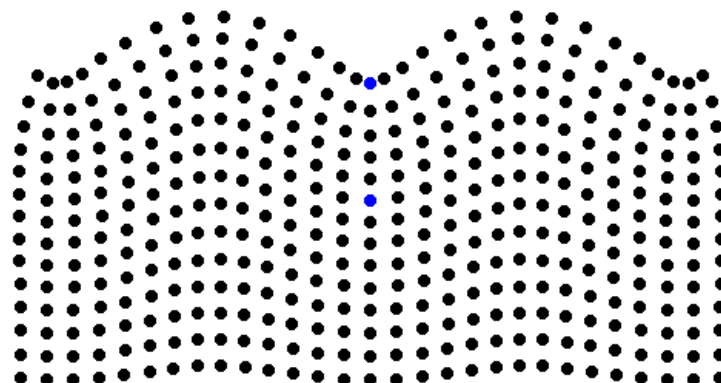
ПОПЕРЕЧНА ХВИЛЯ
(ХВИЛЯ ЗСУВУ)



ХВИЛЯ В РІДИНІ



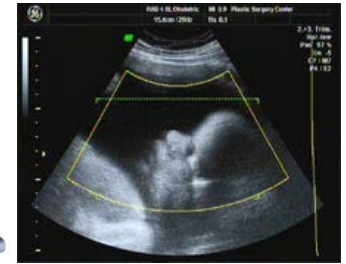
ХВИЛЯ В ТВЕРДОМУ ТІЛІ



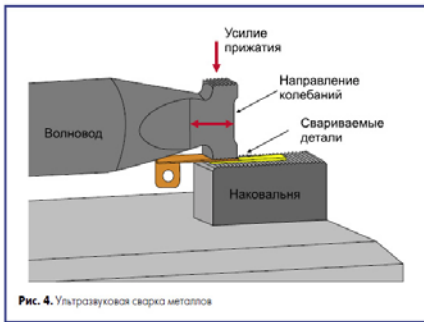
УЛЬТРАЗВУК НАВКОЛО НАС



Навігація і спілкування тварин

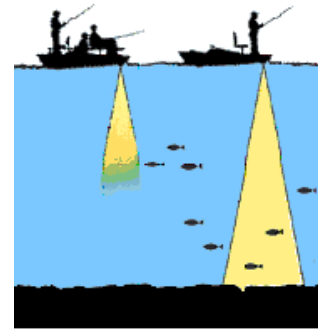
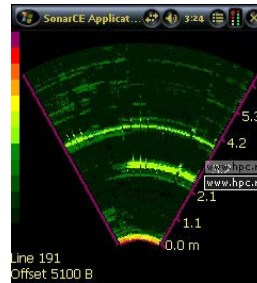


УЗ в медицині



УЗ різка і сварка

Рис. 4. Ультразвукової сварки металів



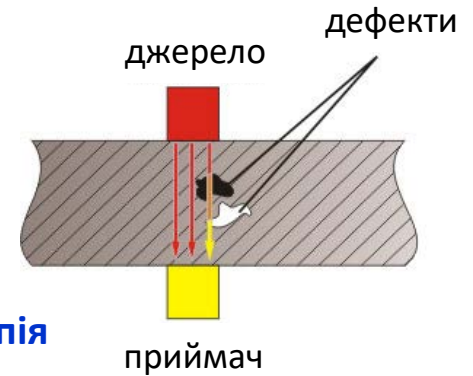
Сонарні системи



УЗ бані для чистки і диспергування



УЗ дефектоскопія



СОНОХІМІЯ И СПОРІДНЕНІ ОБЛАСТІ

Сонохімія – розділ хімії, який вивчає вплив ультразвуку (здебільшого в області 20 – 100 кГц, іноді до 1 МГц) на проходження хімічних і фізико-хімічних процесів

Розрізняють:

- ✓ первинну сонохімію – процеси, що відбуваються всередині кавітаційних бульбашок;
- ✓ вторинну сонохімію – процеси, що відбуваються за межами кавітаційних бульбашок, частіше за все, в рідкій фазі;
- ✓ ультразвукову механохімію – процеси, що відбуваються завдяки фізичним ефектам ультразвуку.

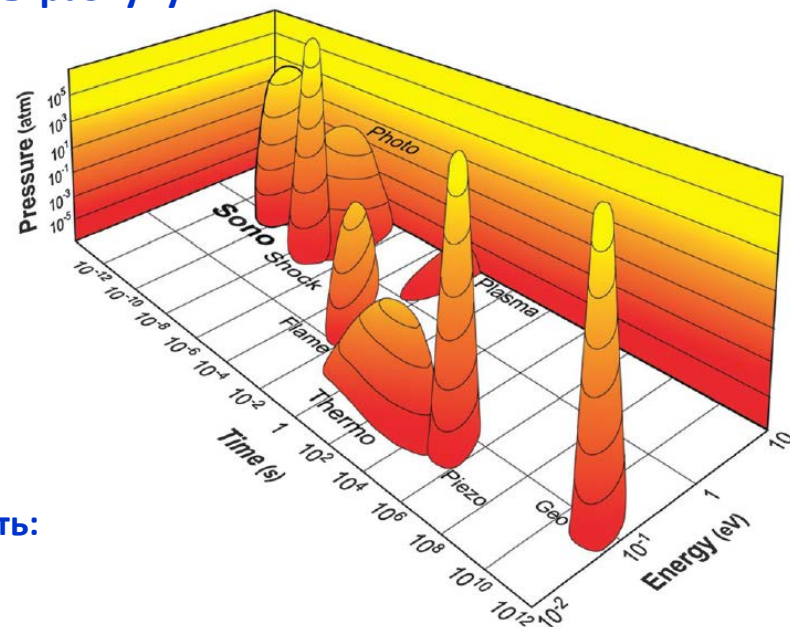
Зазвичай розглядають такі системи для використання ультразвуку:

- ✓ гетерогенні системи «тверде тіло – рідина»;
- ✓ гетерогенні системи «рідина – рідина»;
- ✓ гомогенні рідкі системи.

Серед інших методів активації сонохімія посідає унікальне місце, дозволяючи проводити надшвидкі та високоенергетичні процеси, зокрема, під високим тиском.

Окрім сонохімічних реакцій за допомогою ультразвуку проводять:

- ультразвукову атомізацію рідини;
- ультразвукове осадження и кристалізацію;
- ультразвукову фільтрацію (прискорення протікання рідини через фільтри в 10 – 300 разів);
- ультразвукове подрібнення (диспергування) и змішування;
- електрохімічні ультразвукові реакції (швидкий відвід газоподібних продуктів від електродів; перемішування подвійного шару поблизу електроду; очистка и активація поверхні електроду)
- ...

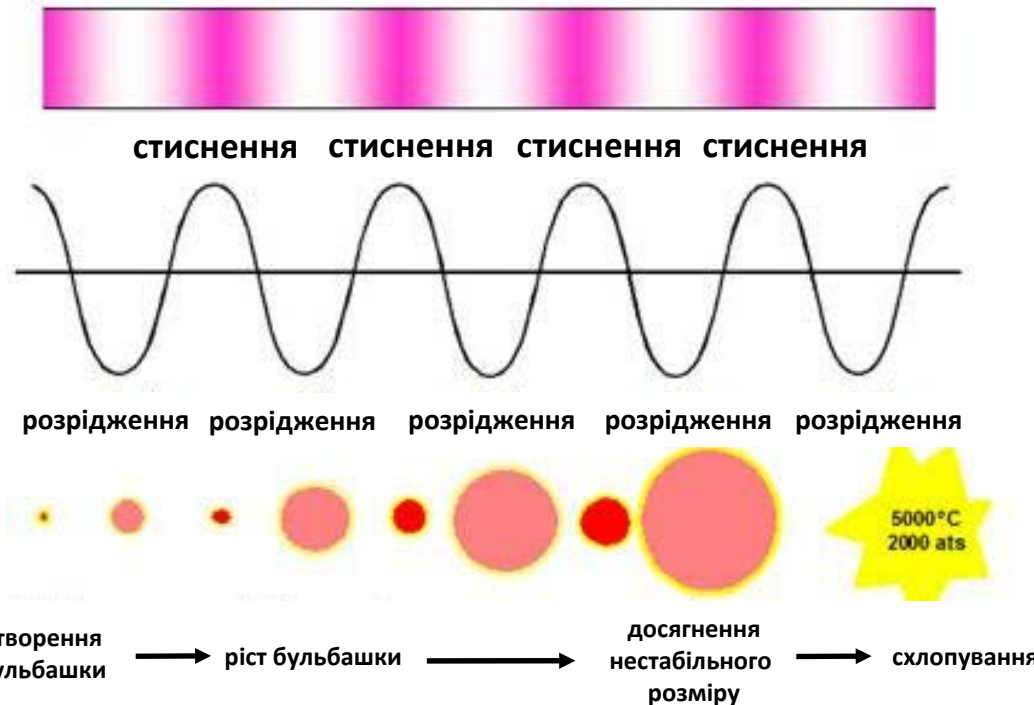


ВЗАЄМОДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ З РЕЧОВИНОЮ. КАВІТАЦІЯ

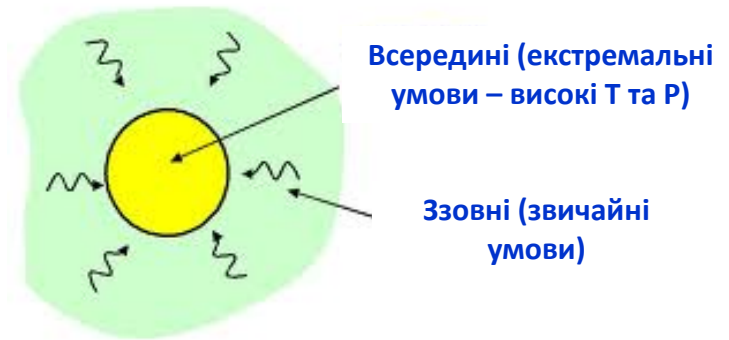
Пряма взаємодія ультразвуку з речовиною (електронними та коливальними рівнями молекули) відсутня!

Основний механізм взаємодії ультразвуку з речовиною відбувається через ефект кавітації.

Кавітація – це явище швидкого утворення (нуклеації), росту та схлопування мікробульбашок в звукопровідних середовищах (зазвичай в рідині)



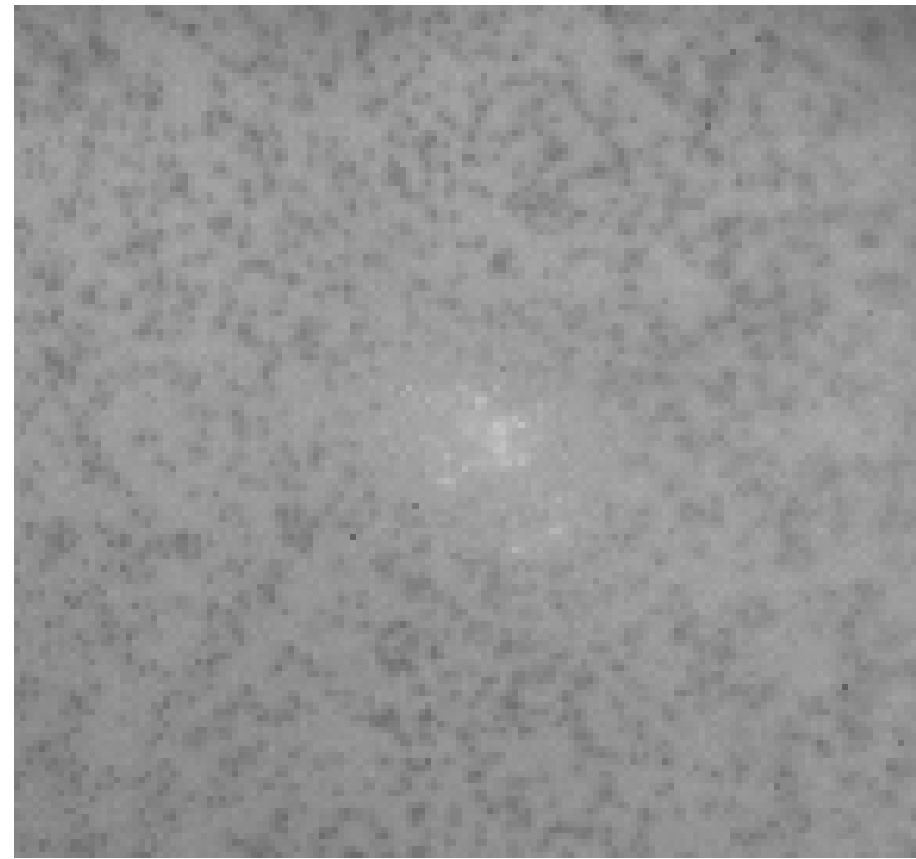
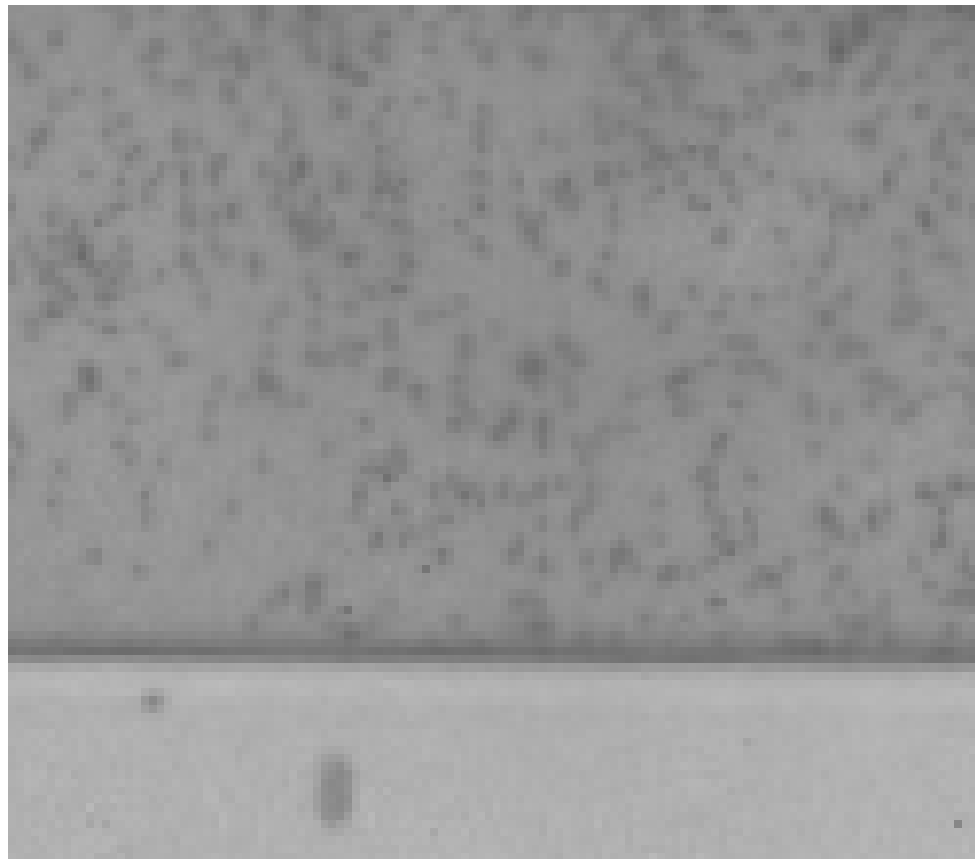
Акустична кавітація в гомогенному рідкому середовище



Акустична кавітація в гетерогенному середовище



ВЗАЄМОДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ З РЕЧОВИНОЮ. КАВІТАЦІЯ



Акустична кавітація в гетерогенному середовищі (поблизу твердої поверхні)

Акустична кавітація в гомогенному рідкому середовищі

Відео надано University of Twente (Нідерланди) та Shimadzu Europa GmbH, Німеччина

ВЗАЄМОДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ З РЕЧОВИНОЮ. КАВІТАЦІЯ

Фактори, що впливають на кавітацію

Фізичні властивості розчинника - на ефективність кавітації впливають такі параметри:

- ✓ тиск насиченого пару (чим менше, тим краще)
- ✓ сила міжмолекулярних взаємодій (чим більше, тим краще. Тобто, водневі зв'язки краще, ніж сили Ван-дер-Ваальса)
- ✓ поверхневий натяг (чим більше, тим нижче поріг кавітації)

Розчинник	Тиск насиченого пару (кПа)	В'язкість (мПа x с)	Поверхневий натяг (Дин/см)	УЗ енергія, що розсіюється (W)
Ацетон	24,53	0,33	23,3	1,98
Гексан	16	0,31	18,4	2,46
Метанол	12,8	0,6	22,6	2,93
Ацетонитрил	9,7	0,38	29,1	3,4
Вода	2,4	0,89	72,75	6,35
ДМСО	0,06	2	43,7	5,5
[BMIM][BF ₄]	0	219	46,6	7,02

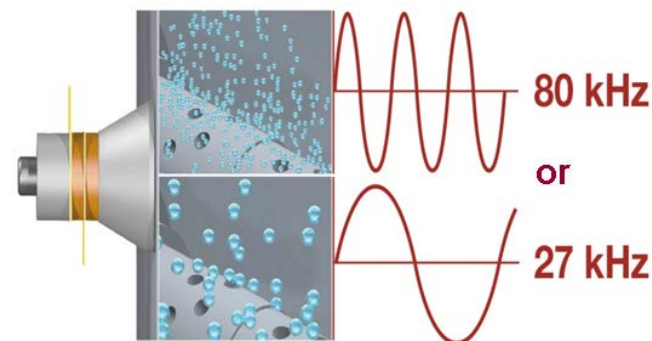
ВЗАЄМОДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ З РЕЧОВИНОЮ. КАВІТАЦІЯ

Фактори, що впливають на кавітацію

Температура середовища – зниження температури веде до зниження тиску насиченого пару і, відповідно, до збільшення ефективності кавітації

Частота ультразвуку:

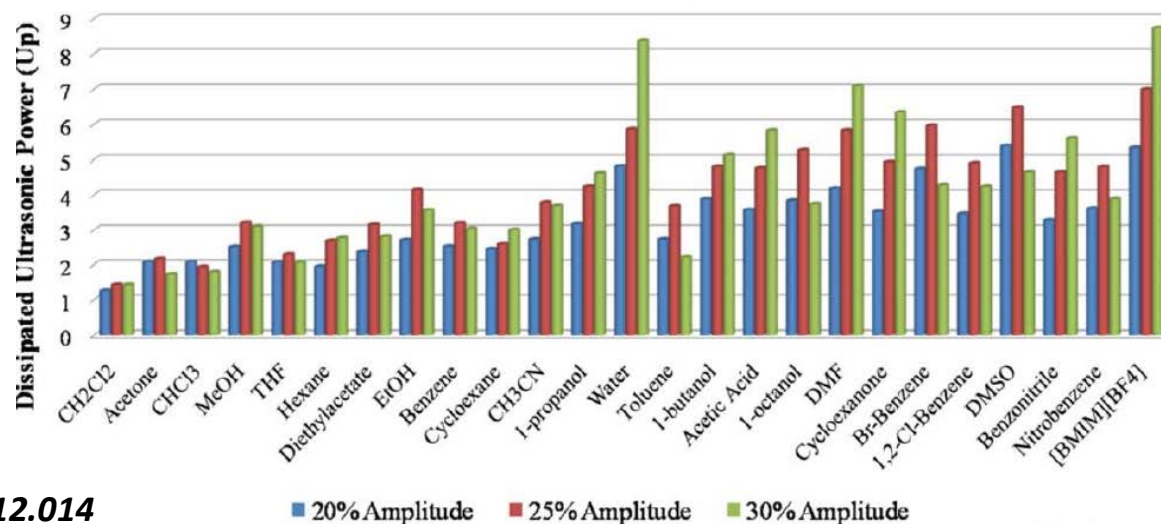
При високих частотах коливань звукової хвилі з'являється затримка між дією хвилі та відгуком середовища. Компенсувати затримку можна збільшенням інтенсивності (тобто створенням більш сильного розрідження). Але поєднання високої частоти (мегагерци) та високої інтенсивності неможливо з інженерної точки зору.



Амплітуда коливань:

збільшення амплітуди коливань збільшує кількість ультразвукової енергії, що розсіюється і, відповідно, це сприяє більш високій ефективності її використання.

Dissipated Ultrasonic Power (Up) In Pure Solvents



ВЗАЄМОДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ З РЕЧОВИНОЮ. КАВІТАЦІЯ

Фактори, що впливають на кавітацію

Наявність розчинених газів – дегазація рідин перед проведенням ультразвукових процесів (наприклад продувкою погано розчинного в рідині аргону) збільшує ефективність кавітації завдяки кращій нуклеації.

Зовнішній тиск – підвищення зовнішнього тиску збільшує поріг кавітації завдяки: а) необхідності більшого негативного тиску в фазі розрідження; б) пониження зовнішнього тиску парів реагентів і розчинників. Відповідно, для виникнення кавітації треба збільшити інтенсивність УЗ дії.

Потужність ультразвуку – збільшення потужності, в теорії, має збільшувати ефективність дії ультразвуку на систему. Але при цьому, дуже велика кількість бульбашок, що утворюються на поверхні резонатору, утруднює передачу ультразвукової енергії.

Чистота реакційної системи – будь-які мікрочастки, які знаходяться в звукопровідному середовищі, здатні захоплювати в мікропори (мікродефекти) газу, що збільшує можливість утворення кавітаційних бульбашок.

ВЗАЄМОДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ З РЕЧОВИНОЮ. КАВІТАЦІЯ

Типи кавітації

Завдяки тому, що схлопування бульбашок може відбуватись не відразу після їх утворення (тобто не в наступному циклі стиснення), а через кілька циклів стиснення-розрідження, розрізняють два типи кавітації – нестационарну і стабільну:

- ✓ **Нестационарна кавітація** – схлопування бульбашок відбувається відразу чи через невелику кількість циклів стиснення - розрідження (бульбашки зазвичай містять пари самої рідини)
- ✓ **Стабільна кавітація** – значно більш довге існування кавітаційних бульбашок, ніж один цикл стиснення-розрідження (зазвичай бульбашки заповнені газом, наприклад повітрям)

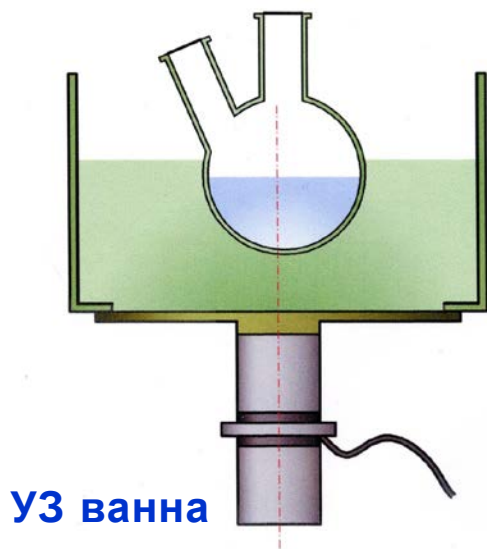
Теорії впливу кавітації на хімічні процеси

- ✓ **Теорія «гарячих точок» (hot-spot)** – при схлопуванні кавітаційних бульбашок всередині них та на поверхні спостерігаються екстремальні температури (4500 – 5000 K) і тиск (до 1700 атмосфер). таким чином, до реакційної системи надходить потрібна для перебігу хімічних і фізико-хімічних процесів кінетична енергія.
- ✓ **Теорія електричного розряду** – на поверхні бульбашки, що схлопується, формується електричний заряд, який створює навколо бульбашки потужне електричне поле.

Основні причини впливу ультразвуку на перебіг хімічних процесів:

- збільшення концентрації реагентів (покращення масопереносу)
- збільшення локальної температури та тиску
- збільшення ефективності використання гетерогенних каталізаторів

ТИПИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛАДНАННЯ



Основні переваги:

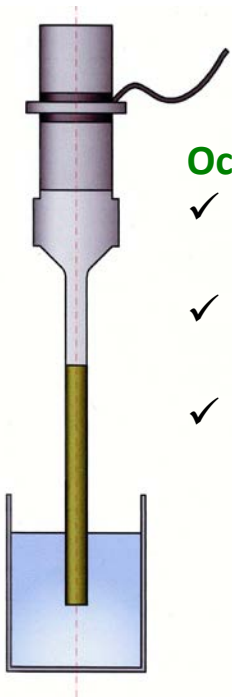
- ✓ доступність и низька вартість;
- ✓ легкість інсталяції і проведення реакцій.

Основні недоліки:

- ✓ ослаблення акустичного сигналу на поверхні розділу звукопровідне середовище – реакційна посудина (може привести до повної відсутності кавітації всередині ректора);
- ✓ неоднорідність ультразвукового поля всередині ванни;
- ✓ розігрів ванни та звукопровідного середовища і, відповідно, поганий контроль за температурою реакції;
- ✓ відсутність у більшості моделей ванн можливості змінення частоти та контролю потужності.

ТИПИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛАДНАННЯ

УЗ зонд заглибного типу



Основні переваги:

- ✓ безпосередній контакт між зондом та реакційною сумішшю (висока ефективність передачі енергії);
- ✓ можливість варіювати частоту та потужність ультразвукового випромінювання;
- ✓ змінні наконечники різного типу дають змогу працювати з посудинами різної форми і розміру.

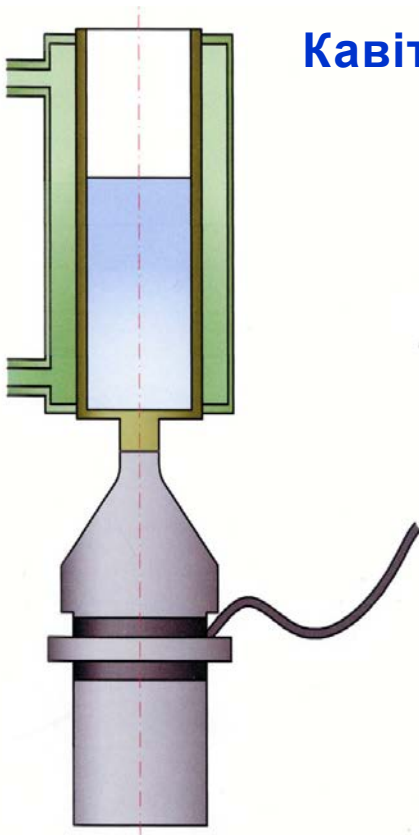
Основні недоліки:

- ✓ зона високої інтенсивності ультразвуку відносно невелика і знаходиться біля наконечника зонду (наприклад, при його діаметрі 5 мм така зона складає 7 мм в ширину и 100 мм в довжину). Відповідно необхідно інтенсивне перемішування реакційної суміші;
- ✓ ерозія наконечника може привести до забруднення реакційної суміші небажаними домішками та вплинути на перебіг реакції;
- ✓ висока інтенсивність ультразвуку на наконечнику може привести до утворення радикальних часток (наприклад, завдяки сонолізу розчинника)



ТИПИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Кавітаційна труба



Неметалева кавітаційна труба



Основні переваги:

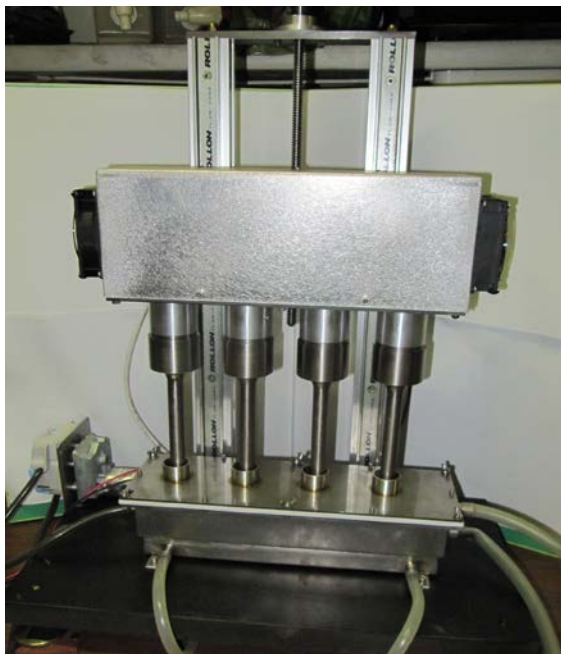
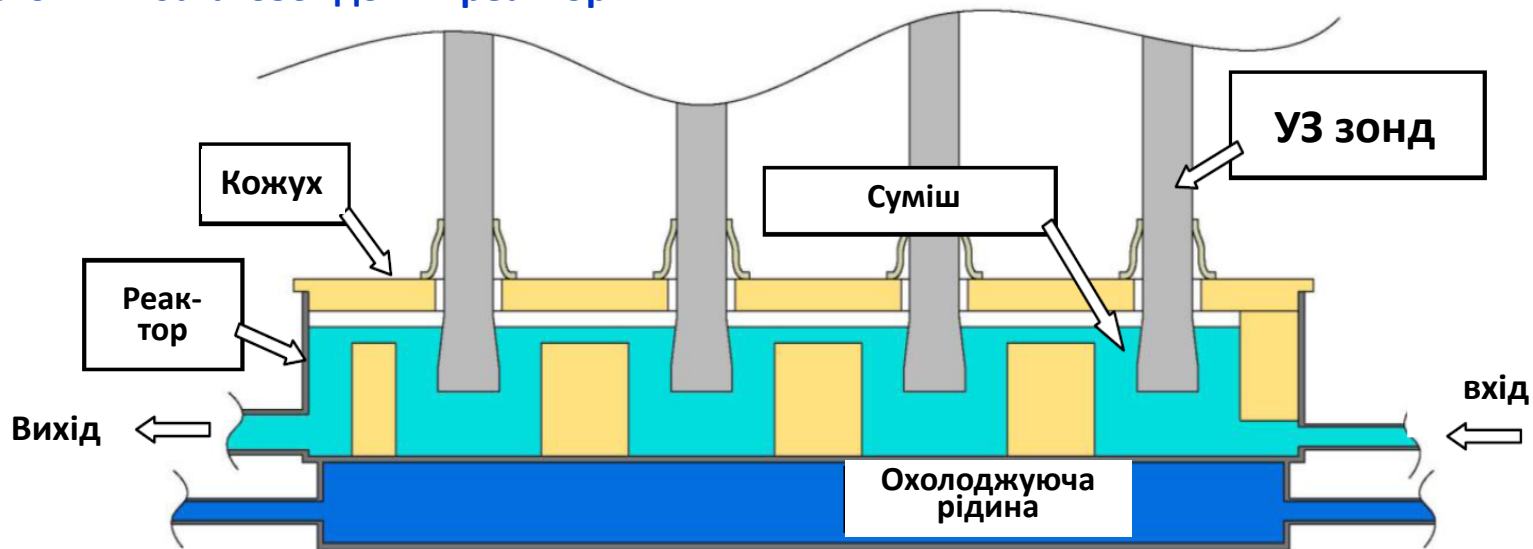
- ✓ безпосередній контакт між випромінювачем та реакційною сумішшю (висока ефективність передачі енергії);
- ✓ можливість віриювати частоту і контролювати потужність ультразвукового випромінення;
- ✓ система контролю температури (охолоджувальна оболонка).



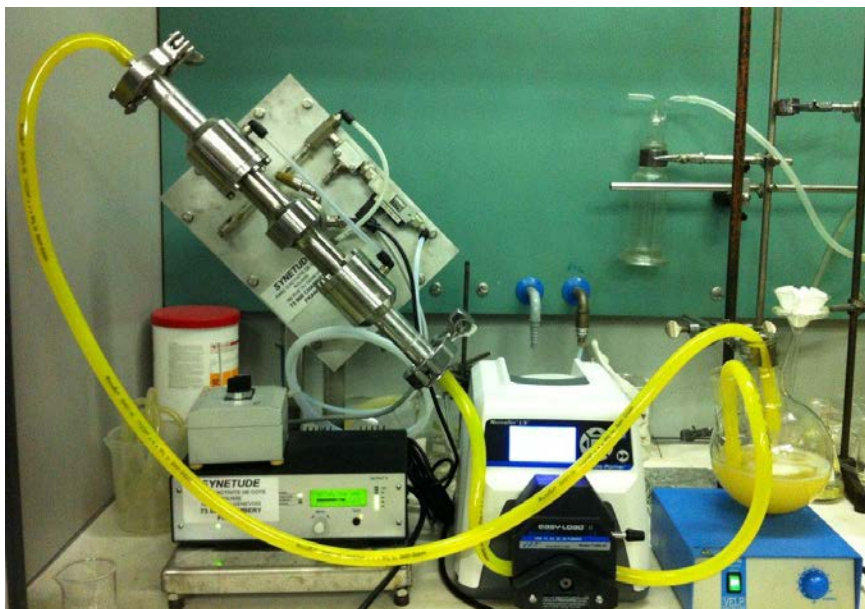
Заглибний зонд + кавітаційна труба

ТИПИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛАДНАННЯ

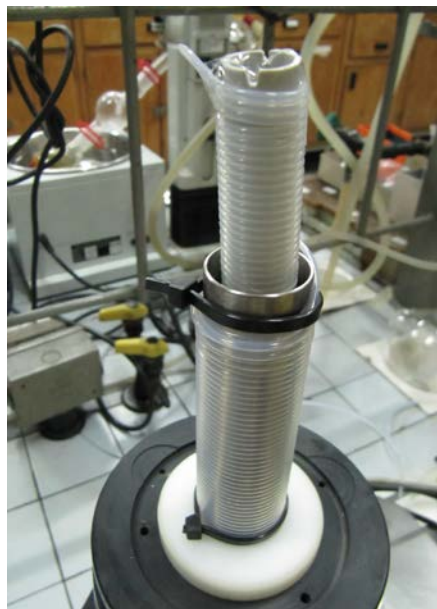
Проточний багатозондовий реактор



ТИПИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛАДНАННЯ

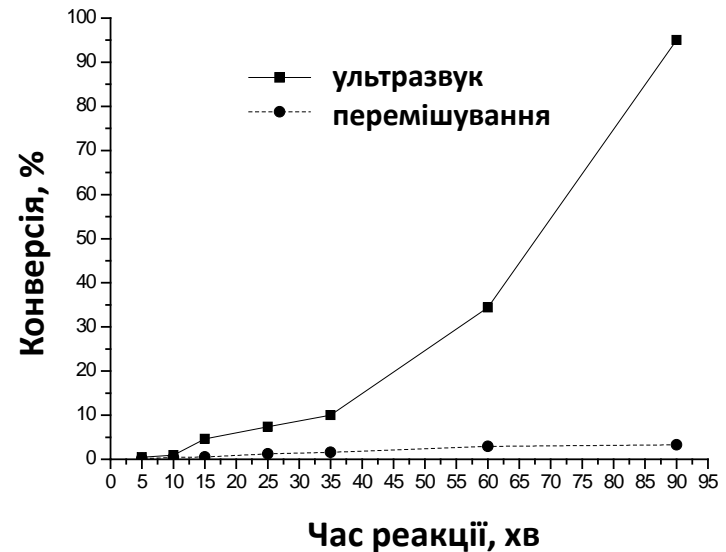
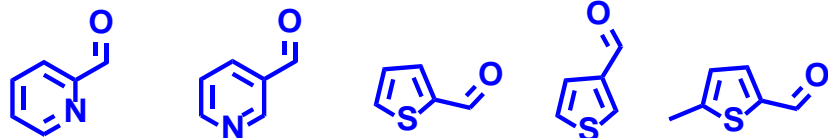
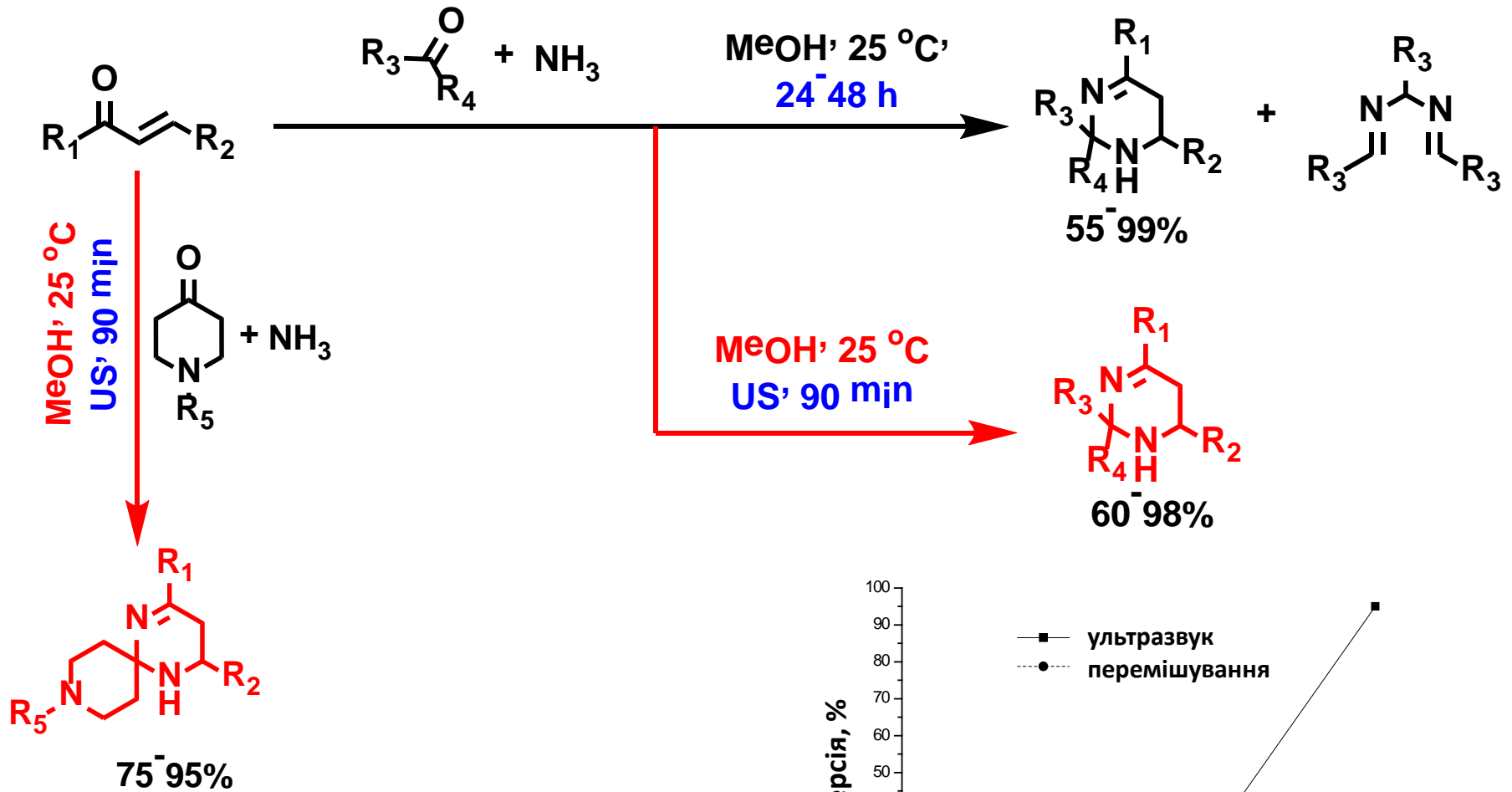


Проточні реактори на основі УЗ труби
(реакція перебігає всередині труби)



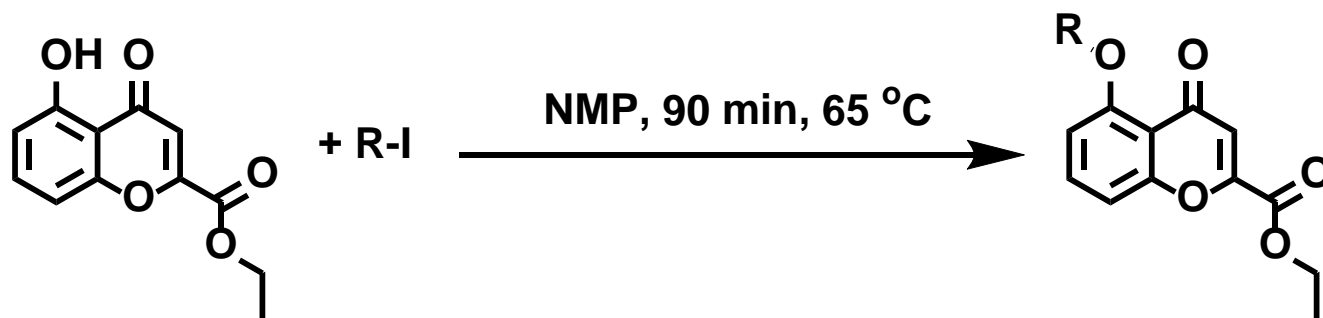
Проточні реактори на основі УЗ труби
(реакція перебігає в потоці всередині
трубки, яка намотана на УЗ трубу)

ПРИКЛАДИ РЕАКЦІЙ ПІД ДІЄЮ УЗ (ЗБІЛЬШЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ)



ПРИКЛАДИ РЕАКЦІЙ ПІД ДІЄЮ УЗ (ЗБІЛЬШЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ)

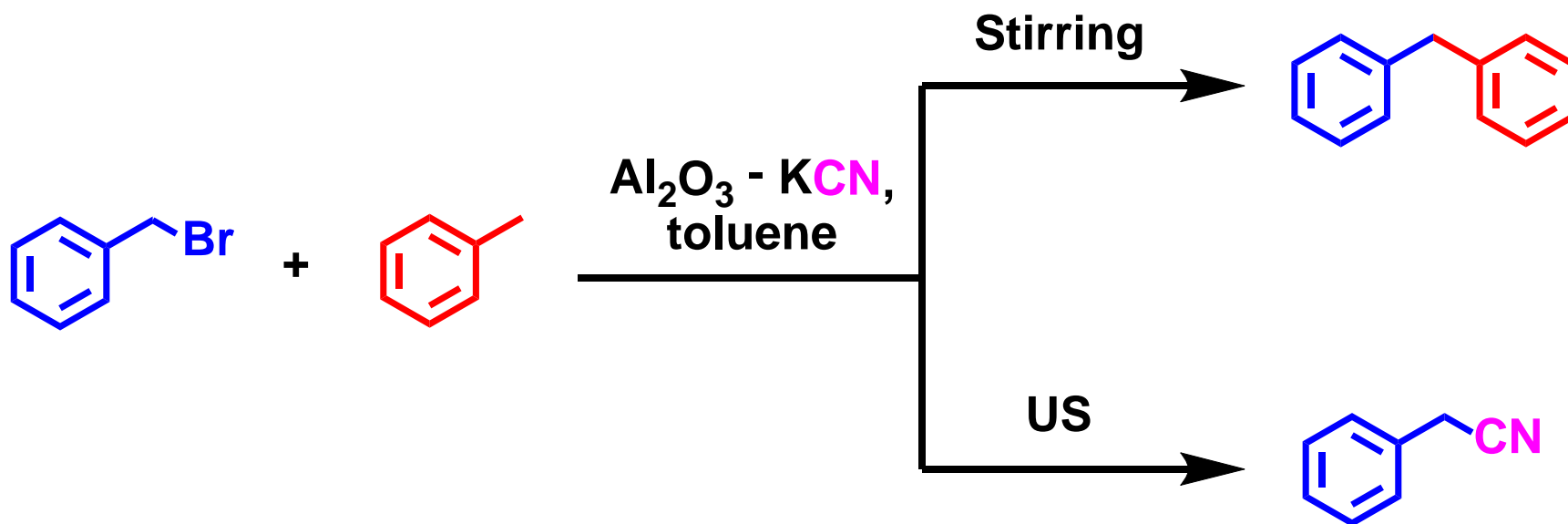
O-алкилювання гідроксихромона



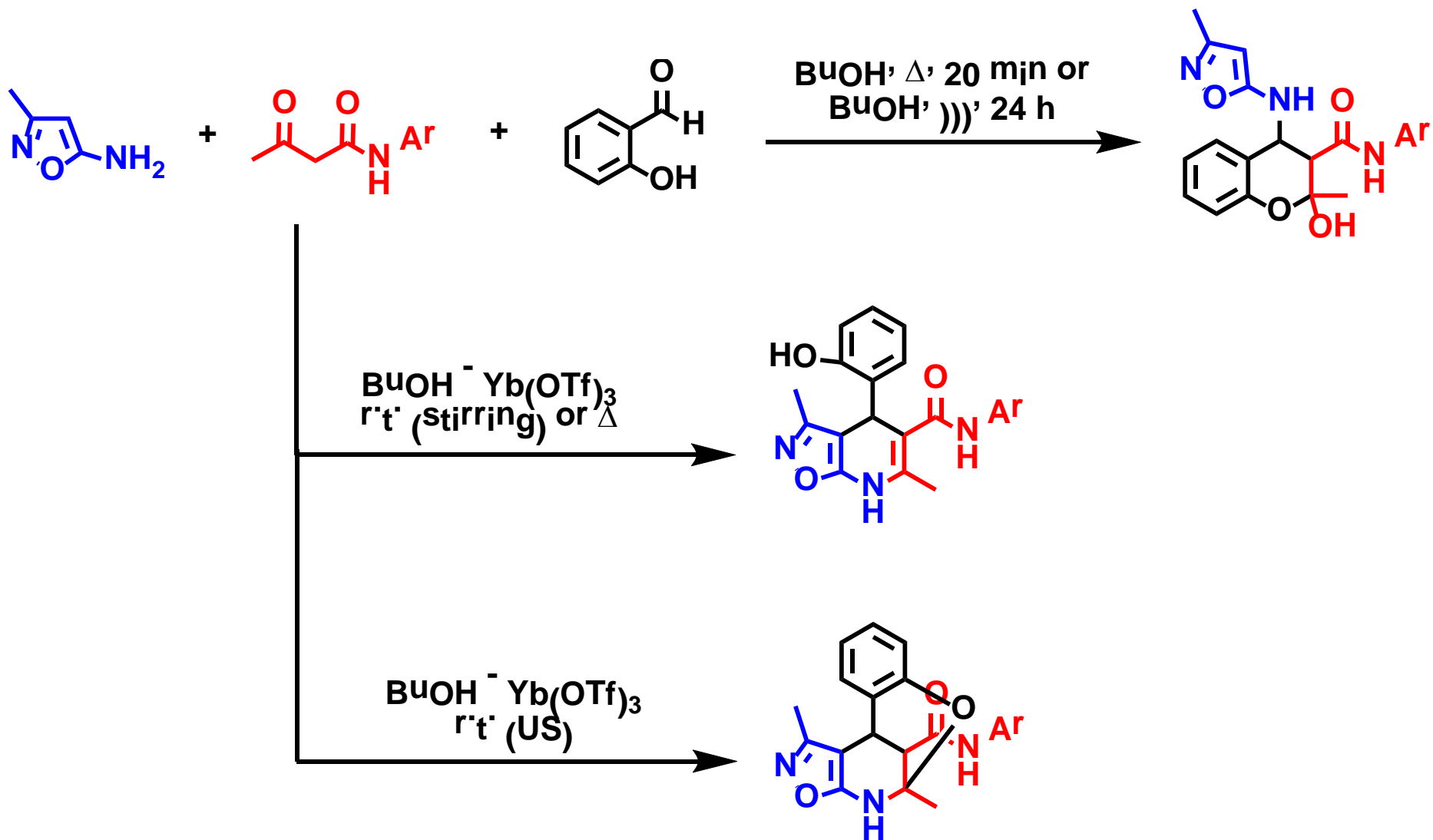
R	Вихід при перемішуванні (%)	Вихід при УЗ опроміненні (%)
n-Pr	28	100
n-Bu	57	97
Bn	59	97

ПРИКЛАДИ РЕАКЦІЙ ПІД ДІЄЮ УЗ (ЗМІНЕННЯ НАПРЯМКУ РЕАКЦІЇ)

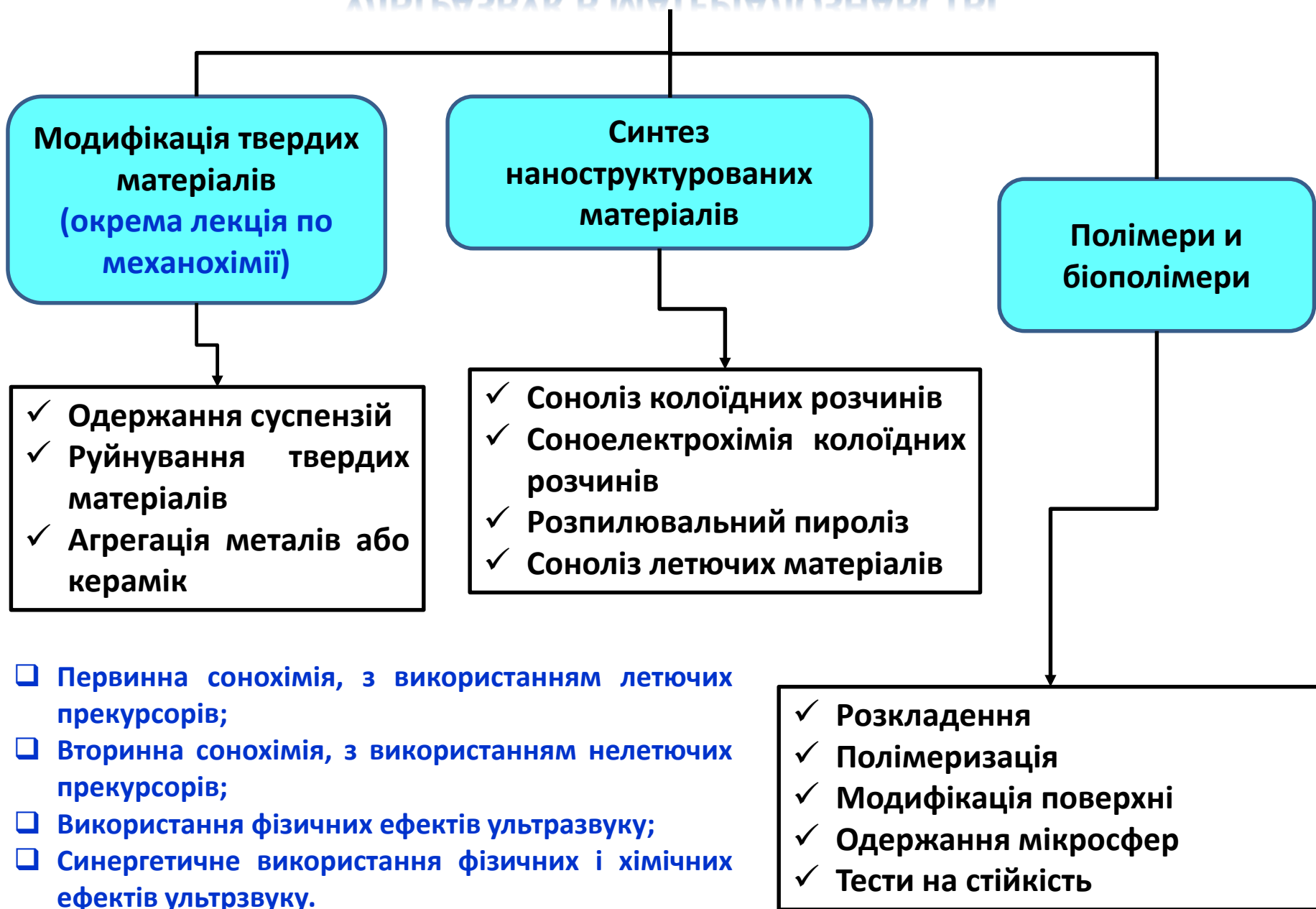
Перший описаний приклад зміни напрямку органічної реакції під дією УЗ



ПРИКЛАДИ РЕАКЦІЙ ПІД ДІЄЮ УЗ (ЗМІНЕННЯ НАПРЯМКУ РЕАКЦІЇ)

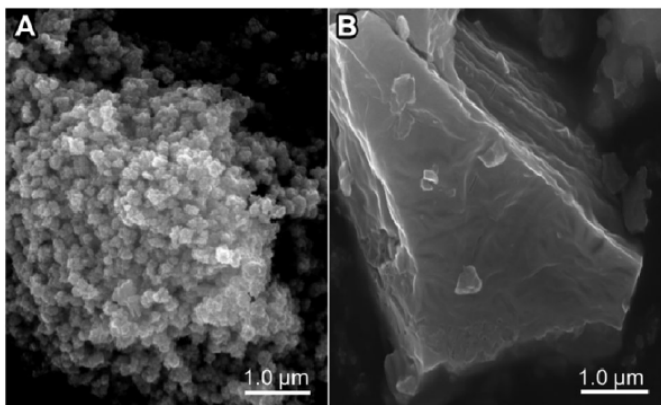
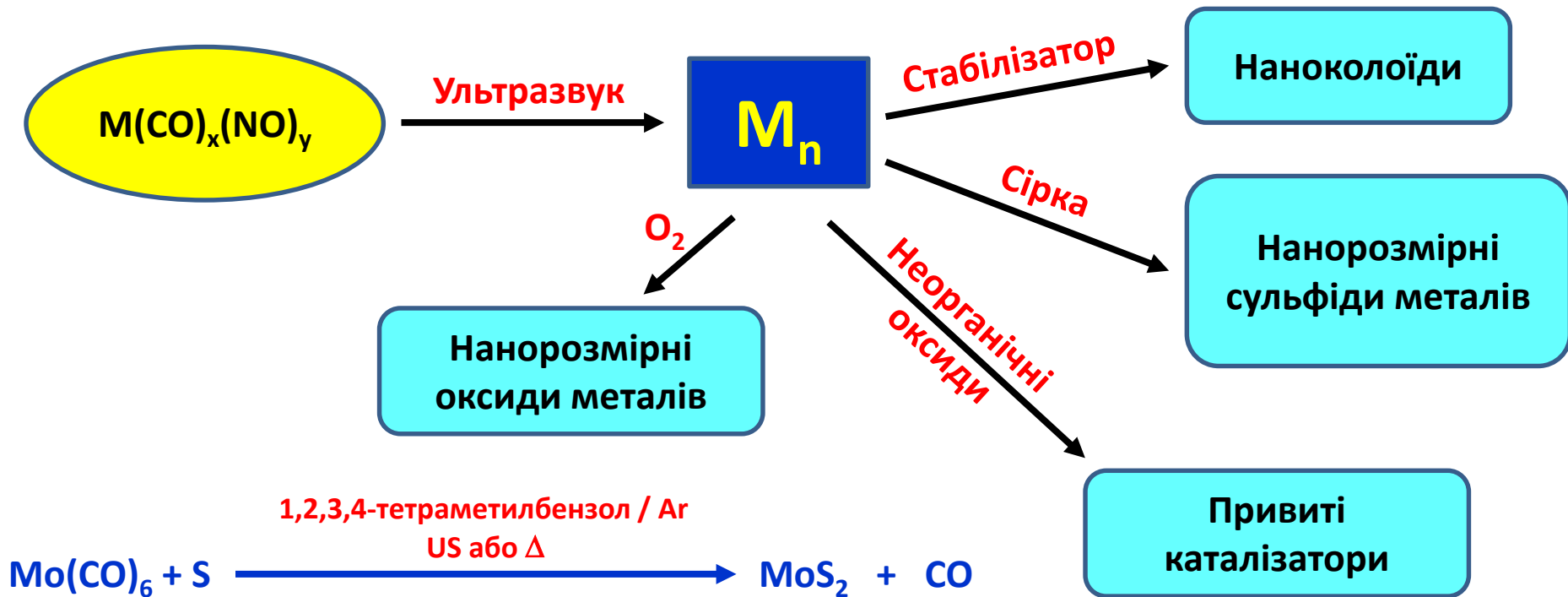


УЛЬТРАЗВУК В МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ



ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ (ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ)

Одержання наноматеріалів (зазвичай аморфних) з летючих органометалічних прекурсорів в нелетючих розчинниках



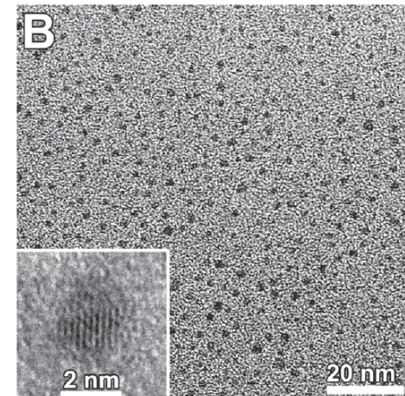
A – MoS₂ одержаний сонохімічно
B – MoS₂ одержаний класичним методом

ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ (ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ)

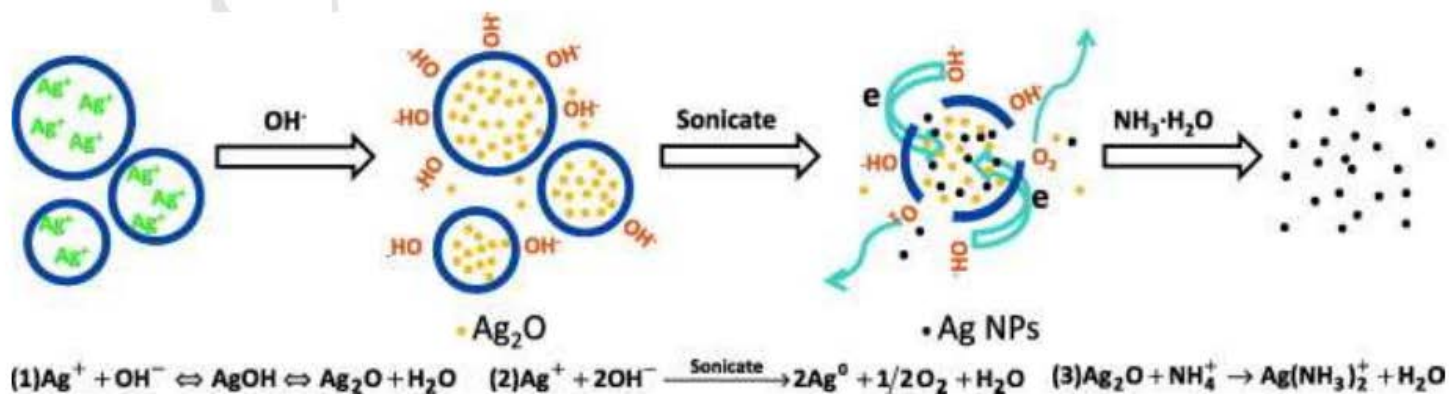
Одержання наноматеріалів (зазвичай кристалічних) з нелетючих прекурсорів в летючих розчинниках (вода, спирти тощо)

Даний метод широко використовують для одержання наноструктурованих шляхетних металів – золота, срібла, платини и паладію.

Під деєю ультразвуку спостерігаються наступні процеси:



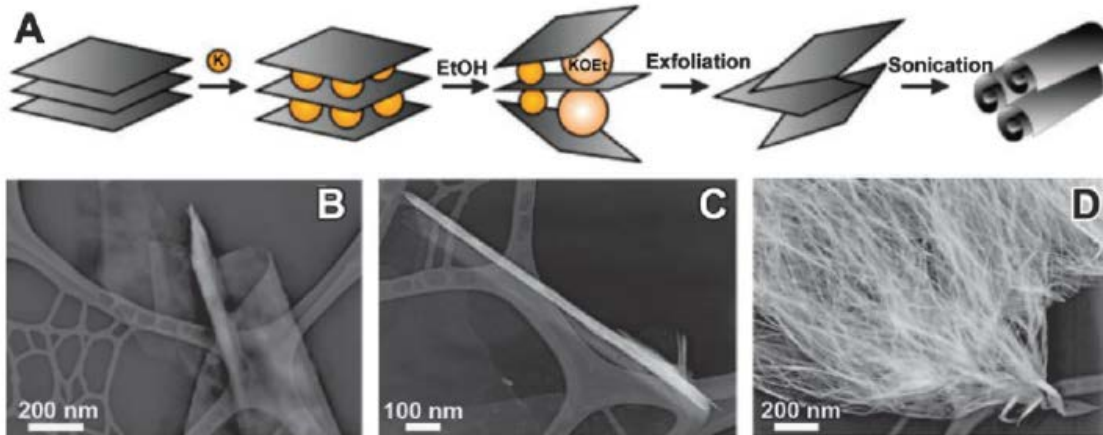
Частки наносрібла, одержані під дією ультразвуку



ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ (ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ)

Одержання наноматеріалів з використанням фізичних та хімічних ефектів ультразвуку

Фізичні ефекти виникають завдяки ударній хвилі і високочастотних потоків при схлопуванні кавітаційних бульбашок. Даний метод використовують для одержання однорідних емульсій, агломератів непружних (ковких) матеріалів, для модифікації поверхні, розшарування шаруватих матеріалів тощо.

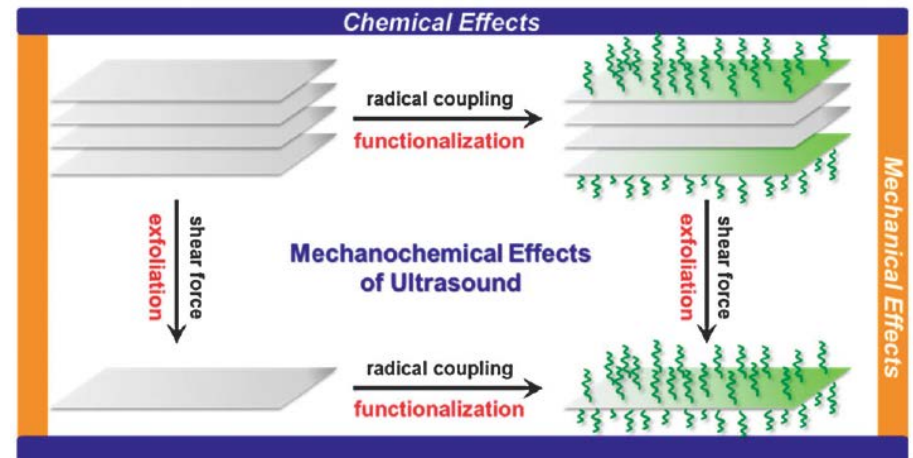


A – схема розшарування графіту за допомогою іонів калію та ультразвуку
B – TEM зображення графітових шарів

C – TEM зображення ізольованих вуглецевих нанотрубок

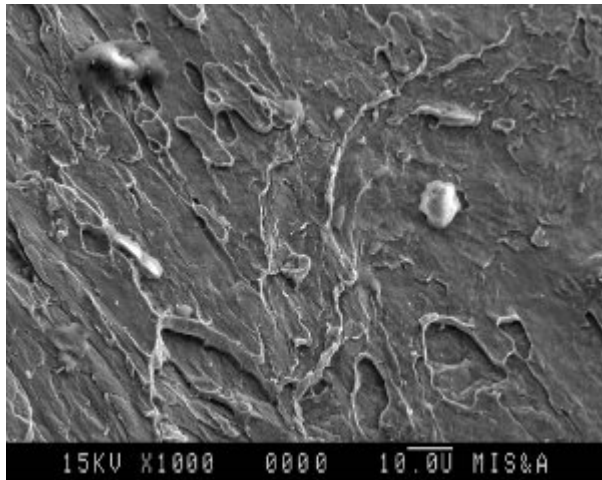
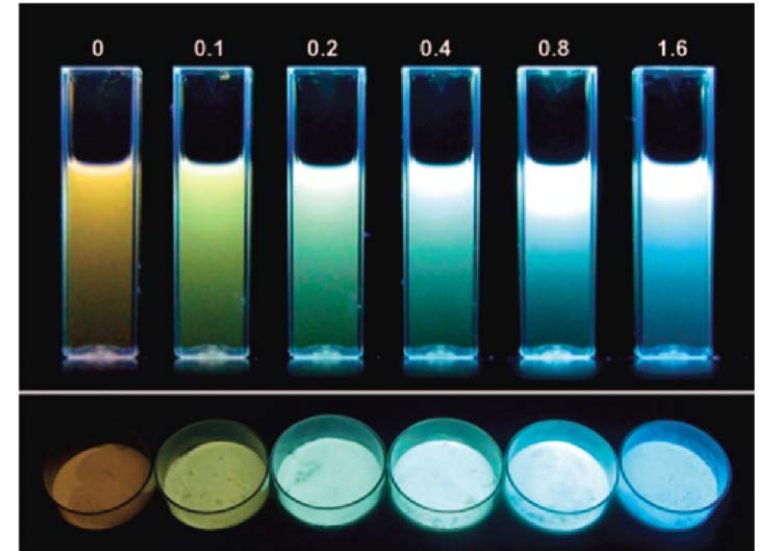
D - TEM зображення пучка вуглецевих нанотрубок

Сонохімічна функціоналізація графену полістиролом при ультразвуковій обробці суміші графіту в стиролі.

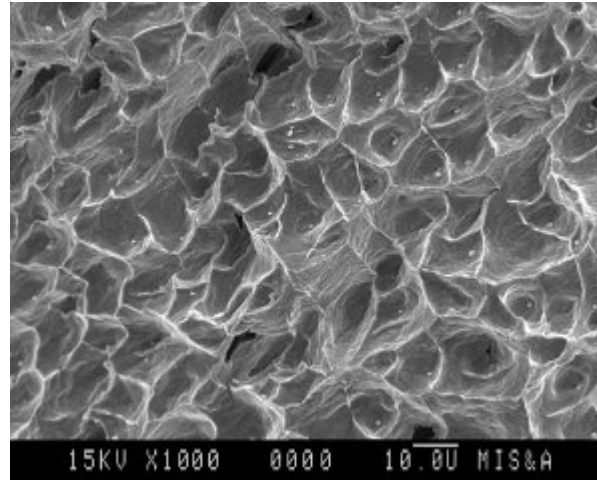


ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ (МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО)

Фотолюмінесценція етанольних розчинів (зверху) и порошків (знизу) наночасток Mg/ZnO, одержаних ультразвуковою обробкою суміші ZnO та Mg²⁺ з різним співвідношенням Mg/Zn.



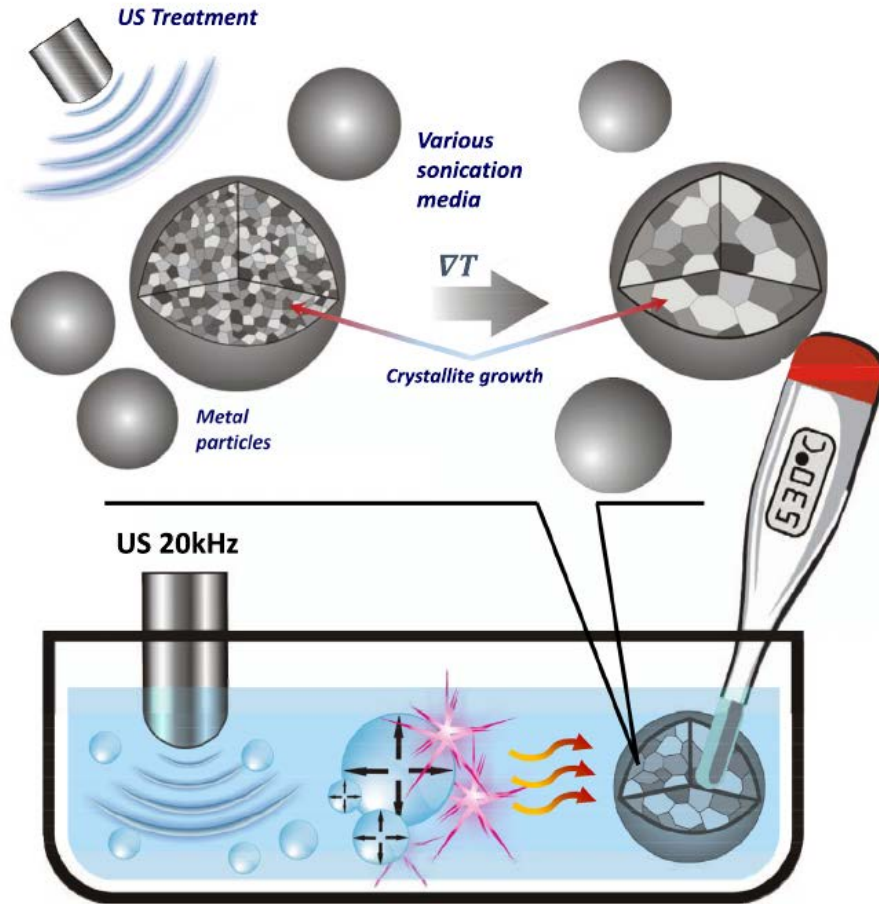
а



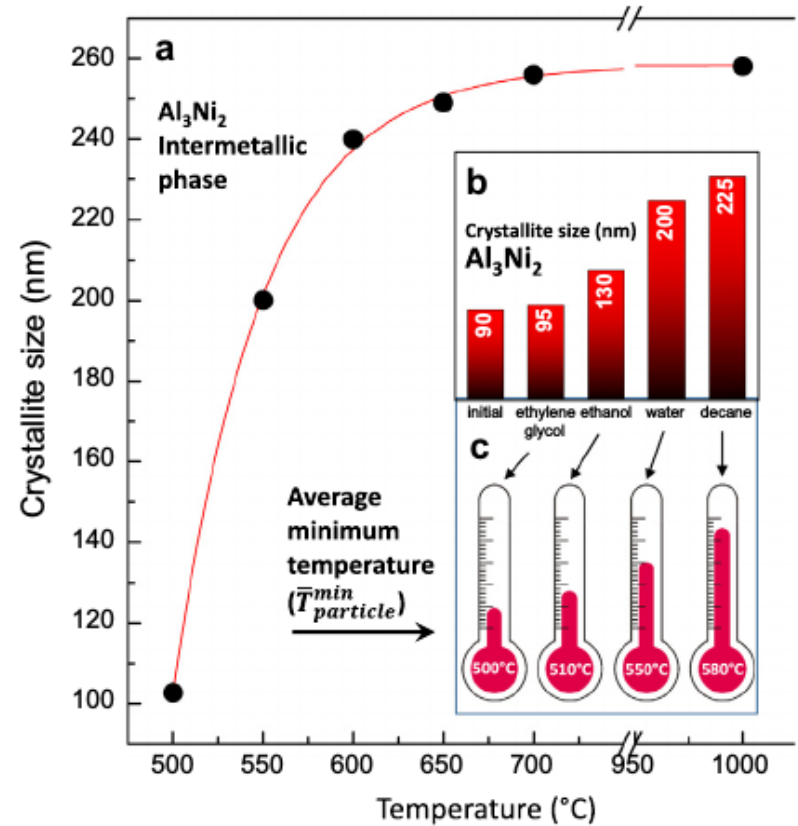
б

Фрактограми зразків міді, одержані кристалізацією: (а) без УЗ обробки; (б) після УЗ обробки.

ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ (МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО)



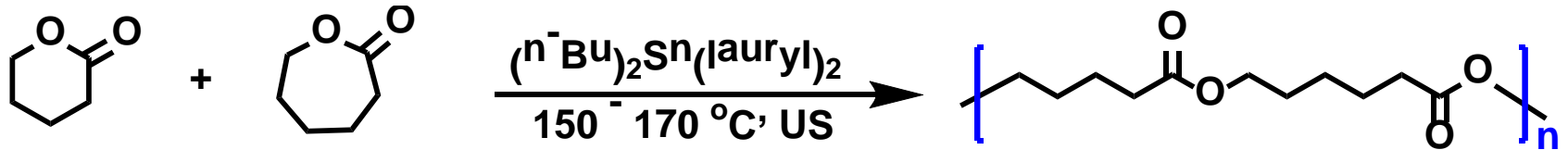
Ріст кристалитів Al_3Ni_2 з алюмо-нікелевого сплаву під дією високоінтенсивного ультразвуку в різних конденсованих середовищах



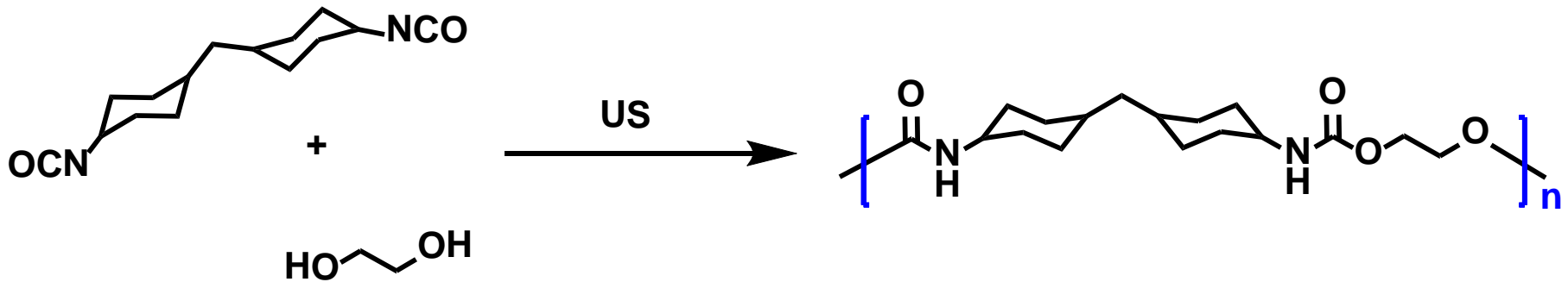
Ріст кристалитів Al_3Ni_2 при обробці часток AlNi протягом 1 години високоінтенсивним ультразвуком в різних середовищах і при різних температурах

ПРИКЛАДИ РЕАКЦІЙ ПІД ДІЄЮ УЗ (ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ И ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ)

Одержання поліестерів:



Одержання поліуретанів:

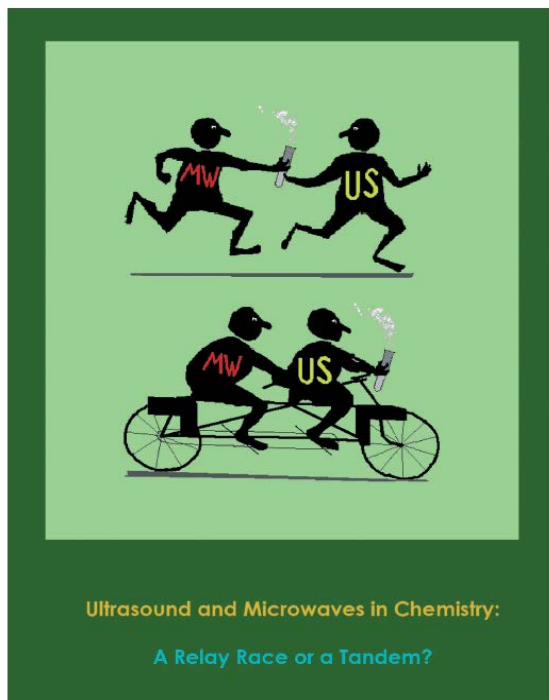


- ✓ Кращій розподіл каталізатору в реакційній масі
- ✓ Більш ефективно утворення вільнорадикальних часток и інтермедіатів реакції
- ✓ Скорочення часу полімеризації

КОМБІНОВАНІ МХ-УЗ РЕАКТОРИ

Можливі два способи поєднання МХ та УЗ випромінювання для проведення хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів:

- ✓ Послідовна дія обох випромінювань
- ✓ Одночасна дія обох випромінювань

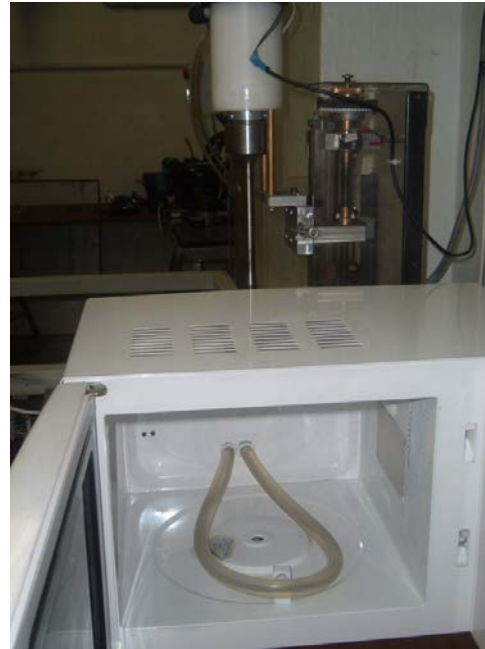


Раніше, в силу технічних причин, здебільшого використовували послідовні моделі реакторів. Але сьогодні, завдяки наявності радіопрозорих УЗ зондів, з'явилась можливість одночасної дії обох випромінювань на реакційне середовище.



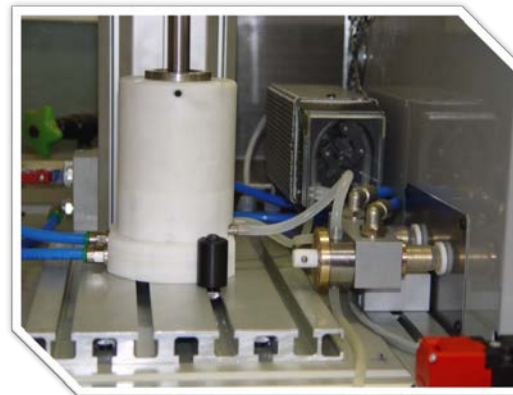
Різні типи радіопрозорих УЗ зондів
(Кварц, Pyrex и РЕЕК)

КОМБІНОВАНІ МХ-УЗ РЕАКТОРИ (ПОСЛІДОВНІ РЕАКТОРИ)



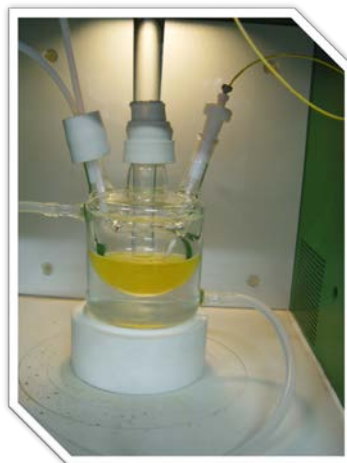
Лабораторний
последовного реактора
(проф. Д. Кравотто)

прототип



Последовний реактор
(проф. Д. Кравотто)

КОМБІНОВАНІ МХ-УЗ РЕАКТОРИ (РЕАКТОР С ОДНОЧАСНОЮ ДІЄЮ)



Лабораторний прототип реактора для
одночасного опромінення
(проф. Д. Кравотто)

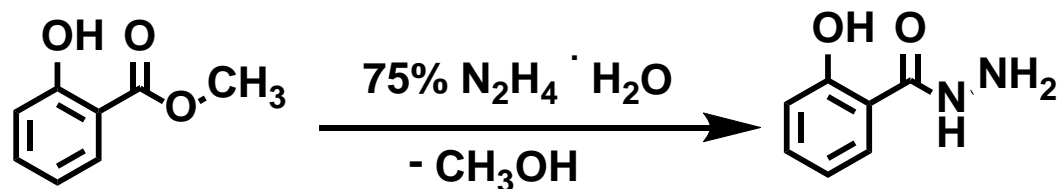


Комерційний реактор для
одночасного опромінення
(проф. Д. Кравотто)



ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ + МХ

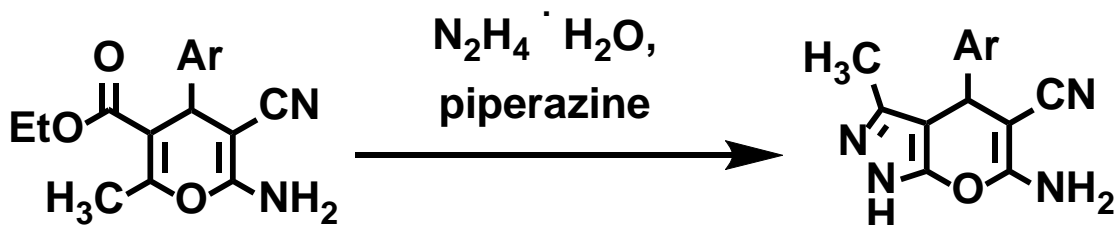
Гідразіноліз метилсаліцилата



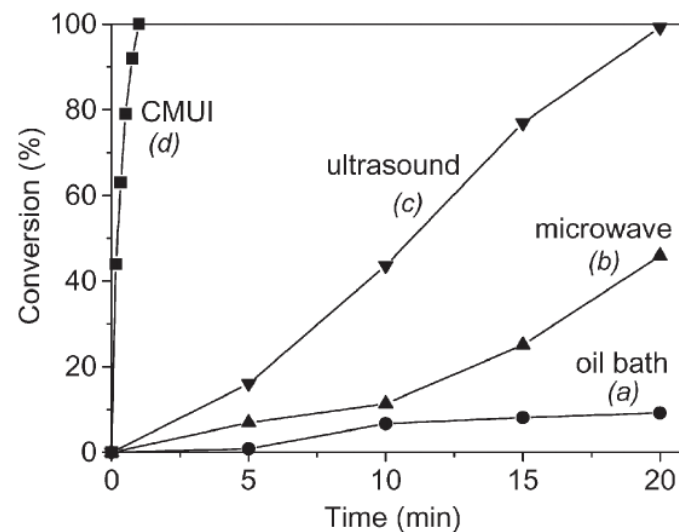
Метод	Время	Выход, %
Кипячение	9 ч	73
УЗ (50 Вт)	1,5 ч	79
МВ, 200 Вт	18 мин	80
МВ + УЗ (200 Вт + 50 Вт)	40 с	84

Green Chemistry, 2001, 3, 302

Одержання пірано[2,3-с]піразола

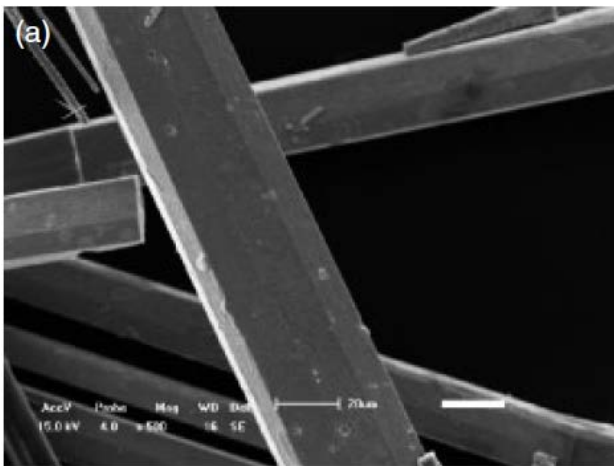


Green Chemistry, 2006, 8, 573

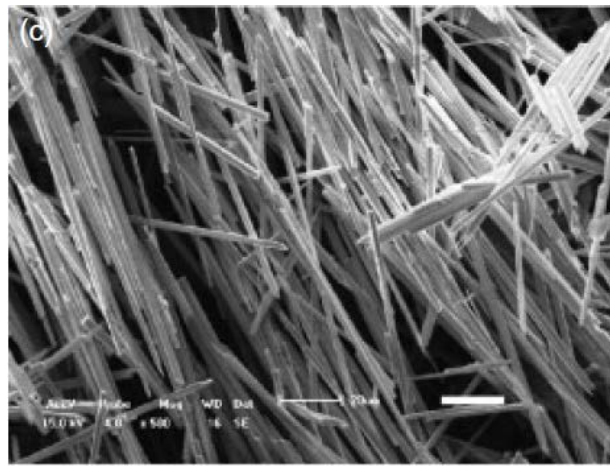


ПРИКЛАДИ ПРОЦЕСІВ ПІД ДІЄЮ УЗ + МХ

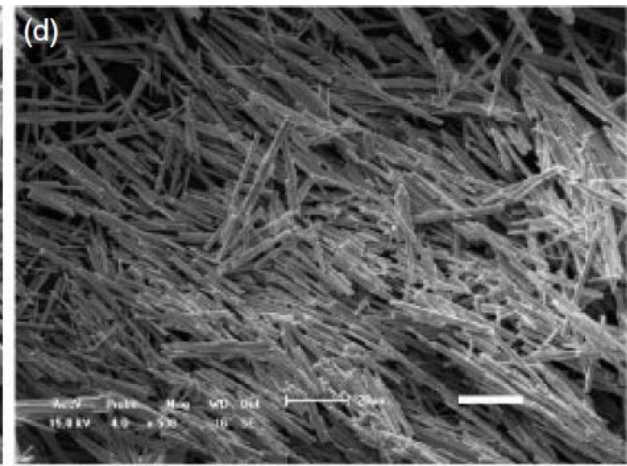
Синтез нанодротів Pb(OH)Br:



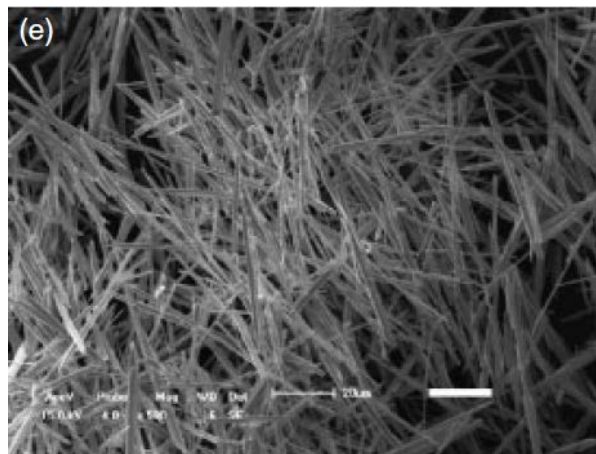
Термічний нагрів, 70 °С, 24 ч



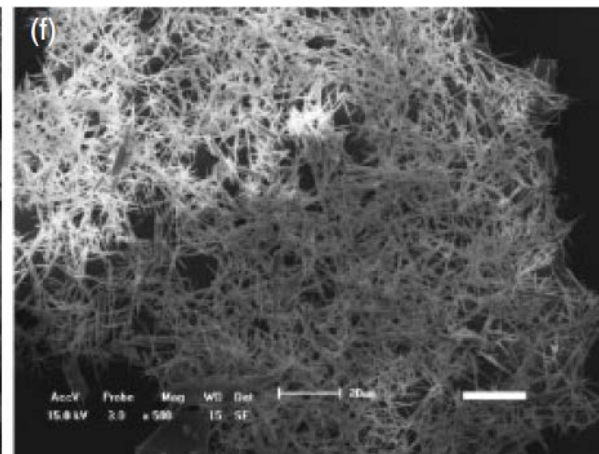
МХ, 50 Вт, 10 хв



УЗ, 50 Вт, 10 хв



МХ + УЗ, 50 Вт і 50 Вт,
10 хв



МХ + УЗ, 250 Вт і 50 Вт,
10 хв

SEM фотографії Pb(OH)Br, одержані в різних умовах (масштаб 20 мкм)

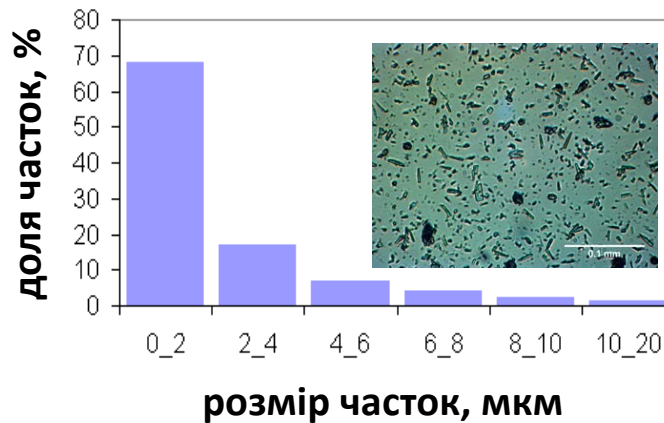
КОНТРОЛЬОВАНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ СУБСТАНЦІЙ

Задача – одержати фармацевтичну субстанцію з розмірами кристалітів в межах 1 – 5 мкм та високим ступенем монодисперсності.

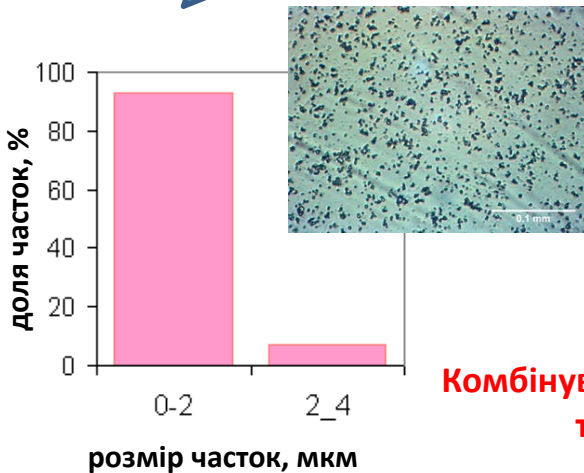
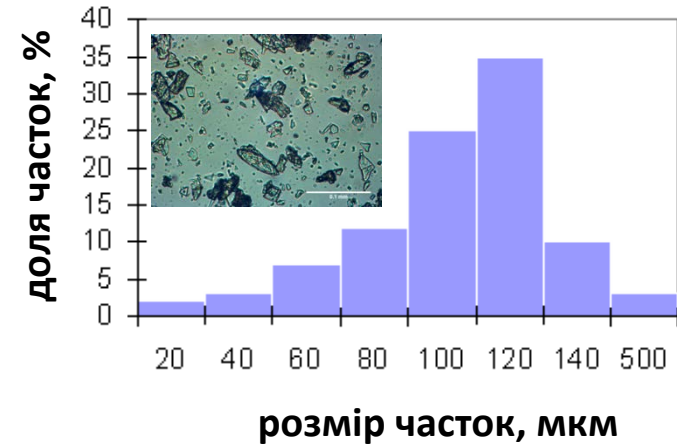
Кристалізація складається з двох етапів:

- ✓ концентрування та одержання пересичених розчинів;
- ✓ осадження субстанції.

МХ концентрування
(ступень пересичення 3.2)

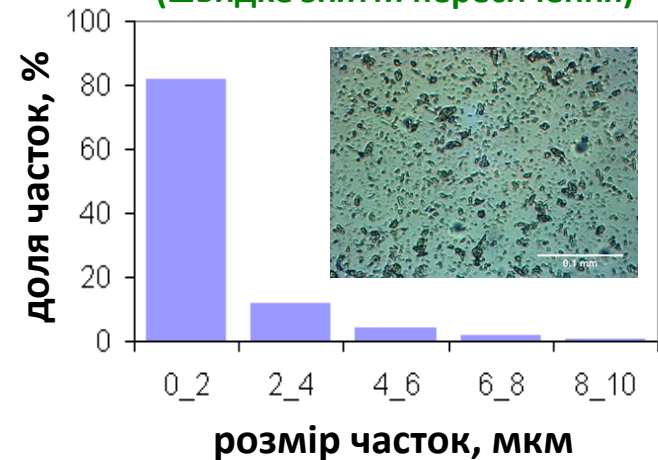


Промисловий зразок
(ступень пересичення – 1.2)

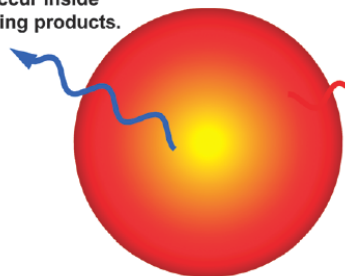


Комбінування МХ концентрування та УЗ кристалізації

УЗ кристалізація
(швидке зняття пересичення)

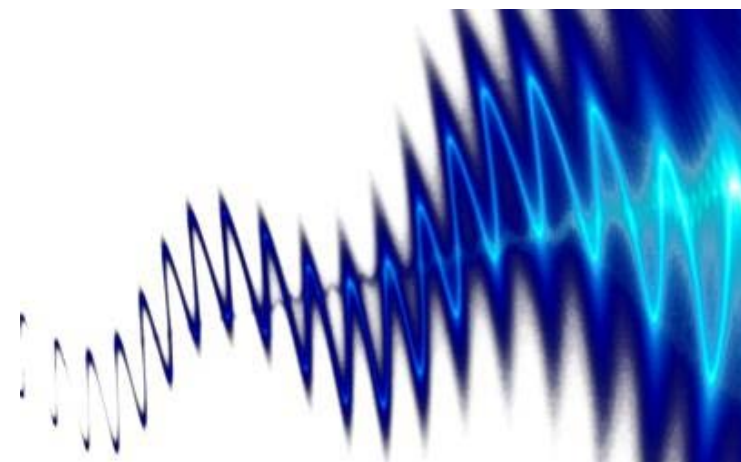


Primary Sonochemistry:
Reactions occur inside
bubble producing products.



hot spot inside
collapsing bubble

Secondary Sonochemistry:
Radicals diffuse into
liquid phase and react.



Потужний низькочастотний ультразвук, який дозволяє створювати в реакційному середовищі фізичні та хімічні ефекти, в також його поєднання з іншими способами активації – зручний та ефективний інструмент сучасного хімічного синтезу, що використовується для вирішення широкого спектра задач органічної та неорганічної хімії, нанохімії, матеріалознавства тощо.

