

高压密相流体中超声空化现象的研究

罗登林¹, 聂 英¹, 丘泰球²

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471003; 2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广州 510640)

摘要: 利用空化测试材料研究了超声在高压密相流体 CO_2 中的空化效应, 并从理论上进行了分析。实验发现在相同功率的超声作用下, 空化测试材料在高压液体 CO_2 中能产生明显的空洞, 但在超临界 CO_2 无空洞产生, 说明超声能在高压液体 CO_2 (亚临界) 产生超声空化现象, 而不能在超临界 CO_2 中产生空化现象。理论分析表明, 当 CO_2 处于高压液体状态时, 由于 CO_2 具有很高的蒸汽压, 抵消了外界的高压, 因此超声能够产生空化效应; 而当 CO_2 处于超临界状态时, 由于体系不存在汽-液界面, 因此阻碍了空化现象的产生。

关键词: 高压密相流体; 超声; 空化

中图分类号: O351

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2007)-04-0651-04

Ultrasonic cavitation in high-pressure and dense-phase fluids

LUO Deng-lin¹, NIE Ying¹, QIU Tai-qiu²

(1. Food & Bioengineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. College of Light Chemistry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With the cavitation test material, ultrasonic cavitation in high-pressure and dense-phase fluids was explored and the theoretic deduction was probed. According to the experimental results, at the same power of ultrasound, the cavitation test material shows many pores in high-pressure liquid CO_2 , whereas, it did not appears in supercritical CO_2 . This phenomena shows that ultrasound can generate cavitation in high-pressure liquid CO_2 (subcritical station), but not in supercritical CO_2 . Based on theoretic deduction, ultrasound can generate cavitation in high-pressure liquid CO_2 due to high vapor pressure of CO_2 , reduced the external pressure influence. However, there are no liquid-gas phase boundaries in the supercritical CO_2 , hence prohibiting cavitation.

Key words: ultrasound; dense-phase fluids; carbon dioxide; cavitation

1 引 言

目前关于超声在高压密相流体中的研究日益增多, 这是因为高压密相流体具有与普通液体许多不同的特点, 如高的蒸汽压、低的表面张力、密度随温度和压力的变化十分明显, 超声在这种流体中的作用效应是否与在普通液体中相同是十分值得研究的^[1-3]。一般认为功率超声的主要作用效应源于超声的空化

作用, 即空化泡崩溃时所产生的高温和高压环境。因此超声能否在高压密相流体中产生空化现象对于提示超声在这种流体中的作用机理十分重要。而关于这方面的报道很少, 文章将以 CO_2 流体作为研究对象, 利用自行设计的 1L 超声强化超(亚)临界流体萃取设备, 探讨超声在高压密相流体中的空化作用效应。

2 实 验

2.1 实验原料及设备

CO_2 , 广州粤港气体公司生产, 纯度>99.5%; 空化材料: 锡泊纸, Canon 公司生产; 数码相机, 型号为 IGITAL IXUS IIs, Canon 公司生产, 1L 超声强化超

收稿日期: 2006-09-13; 修回日期: 2006-12-31

基金项目: 河南科技大学人才科学研究基金资助

作者简介: 罗登林(1976-), 男, 湖北人, 博士, 主要从事声化工技术和食品营养与安全方面的研究。

通信作者: 罗登林, E-mail: luodenglin@sohu.com

(亚)临界 CO₂ 萃取设备,自行设计,其结构图如图 1 所示。

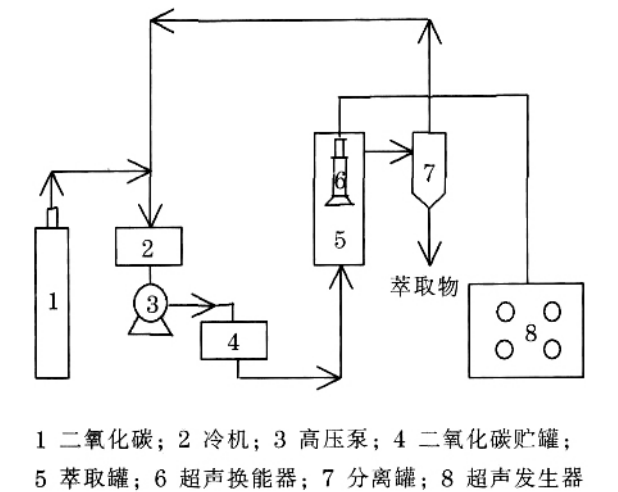


图 1 1L 超声强化超(亚)临界 CO₂ 萃取设备
Fig.1 The device of 1L ultrasound-enhanced subcritical and supercritical CO₂ extraction

2.2 实验方法

目前关于超声空化现象的测定方法有许多种^[45],但绝大多数方法不适用于高压 CO₂ 流体中,可供选择的腐蚀法和影像法等。而对于影像法,需要耐高压的全自动摄像机,限于实验本身的条件,我们采用腐蚀法。

将空化材料放入不装物料的超临界 CO₂ 萃取罐中,设定条件分别为 45 、8MPa(即 CO₂ 处于超临界状态)和 15 、8MPa(即 CO₂ 处于液体状态),超声参数为:频率 20kHz,功率密度(最大)150W/L,超声辐照时间为 2h,辐照方式为 6s/6s(辐照 6 秒/间歇 6 秒);另外在相同的超声作用参数条件下,将空化材料放入水中,在 25 下超声作用 5min。用数码相机分别对空化材料作用前后进行拍照,观察在不同条件下超声作用对空化测试材料的影响。

3 结果与讨论

3.1 超声在超临界 CO₂(SC)、高压液态 CO₂ 和水中的空化现象

实验结果如图 2~4。
由图 2~4 可知,图 3(b)和图 4(b)均明显产生了空洞,说明有超声空化现象产生,而图 2(b)未产生空洞,说明没有超声空化现象产生。对于图 3(b),实验条件为非超临界状态,即 CO₂ 处于液体状态时才有空化现象。对于图 4(b),由于实验条件是在普通溶剂中,因此很容易观察到产生空化现象的产生。



图 2(a) SC 中超声作用前空化材料照片
Fig.2(a) Picture of cavitory test material before ultrasound treatment in SC



图 2(b) SC 中超声作用后空化材料照片
Fig.2(b) Picture of cavitory test material before ultrasound treatment in SC



图 3(a) 高压液体 CO₂ 中超声作用前空化材料照片
Fig.3(a) Picture of cavitory test material before ultrasound treatment in high-pressure liquid CO₂

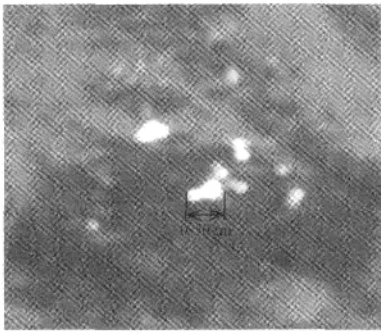


图 3(b) 高压液体 CO₂ 中超声作用后空化材料照片
Fig.3(b) Picture of cavitory test material after ultrasound treatment in high-pressure liquid CO₂



图 4(a) 70%乙醇中超声作用前空化材料照片

Fig.4(a) Picture of cavitory test material before ultrasound treatment in 70% ethanol solution

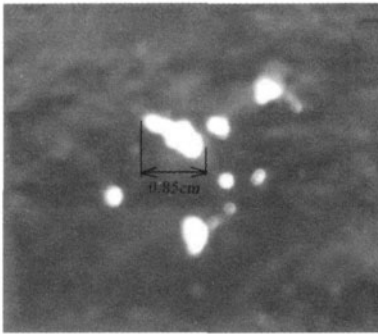


图 4(b) 70%乙醇中超声作用后空化材料照片

Fig.4(b) Picture of cavitory test material after ultrasound treatment in 70% ethanol solution

由此可以得出,在现有实验条件下,超声在超临界 CO_2 中无法产生空化现象的。下面将从理论方面对这种现象进行分析。

3.2 理论分析

超声在液体中要产生空化必须满足声压幅值大于声压阈值和声强阈值,声压阈值和声强阈值的计算公式为^[6]:

$$P_B = P_0 - P_V + \frac{4}{3} \sigma \sqrt{\frac{2}{3} \times \frac{\sigma}{(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_V) \times R_0^3}} \quad (1)$$

由 $I = \frac{P_B^2}{2\rho c}$ 得,阈值声强为:

$$I_B = \frac{1}{2\rho c} (P_V - P_0 + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{(\frac{2\sigma}{R_0})^3}{3(P_V - P_0 + \frac{2\sigma}{R_0})}})^2 \quad (2)$$

式中, P_B 为阈值压力, P_0 为外界压力, P_V 为流体的蒸汽压力, I_B 为阈值声强, σ 为流体的表面张力, R_0 为空化泡的平衡半径。由式(1)可知,外界压力对空化阈值的影响非常大,随外界压力的增大空化阈值增大。对于一般溶剂,在高压下超声很难产生空化现象,这是因为溶剂的蒸汽压小,此时起决定作用的是外界压力的大小。而对于 CO_2 这一特

殊密相流体,即使在较高的压力下,处于液态的 CO_2 由于具有很高的蒸汽压和低的表面张力,例如:在温度为 20、压力为 5.72MPa 的条件下, CO_2 的蒸汽压是 5.72MPa,表面张力是 $3.3 \times 10^{-3} \text{N/m}$;而在相同条件下水的蒸汽压是 0.0023MPa,表面张力是 $72 \times 10^{-3} \text{N/m}$,因此超声在高压液态 CO_2 仍能较易产生空化现象,而在高压水中却很难产生空化现象。图 5 是压力为 5.82MPa 时,假设 $R_0 = 10^{-5} \text{m}$ 所计算得出的水和 CO_2 的蒸汽压和空化阈值随温度的变化情况。

由图 5 可知,在 5.82MPa、20 下,液体 CO_2 的超声空化阈值等于在常压、20 下水的超声空化阈值,而在 5.82MPa、20 下水的超声空化阈值相当大,这是因为在高压下水的蒸汽压随温度的变化非常小,而 CO_2 的蒸汽压随温度的变化非常明显。根据式(1)计算可知,在实验条件下超声的声压和声强完全满足在超临界 CO_2 中所需的空化阈值,但是却并没有空化现象产生。这是因为空化现象只能在有明显的气-液界面的流体中才能产生,而超临界 CO_2 是一种介于液体和气体之间的特殊流体,是处于液体和气体之间的一种过渡态,不存在气-液界面,从而阻止了空化现象的产生。而在以前的一些相关实验研究中^[7],往往假设的前提条件是存在气-液界面,并且在忽略了空化泡内的蒸汽压的条件下,根据公式(1)和(2)所推导得出的结论。即要在超临界 CO_2 中产生空化现象,超声需提供很大的声压和声强 ($P_B > 3.4 \times 10^8 \text{Pa}$, $I_B > 4.2 \times 10^{14} \text{W/m}^2$),在一般实验条件不易达到。显然这种结论是不正确的。因此实验认为无论超声产生的声压和声强多大,均不能在超临界 CO_2 中产生空化现象,由空化而导致的一些反应,如自由基的生成、声致发光现象等应均不存在。

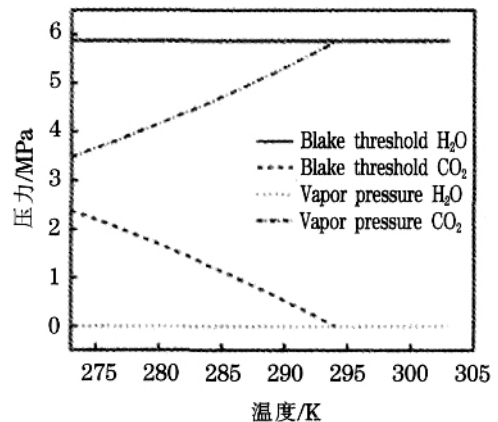


图 5 在 5.82MPa 下水和 CO_2 的蒸汽压和空化阈值随温度的变化
Fig5 The varies of vapor pressures and cavitory threshold pressures of water and CO_2 with temperature at 5.82 MPa

4 结 论

(1) 利用空化测试材料研究了超声在高压密相流体 CO_2 中的空化效应, 实验发现在相同功率的超声作用下, 空化测试材料在高压液体 CO_2 中能产生明显的空洞, 说明能产生超声空化效应; 但在超临界 CO_2 无空洞产生, 说明不能产生超声空化现象。

(2) 从理论上进一步分析了功率超声在高压密相流体 CO_2 中空化现象产生的可能性。当 CO_2 处于高压液体状态(亚临界)时, 由于 CO_2 具有很高的蒸汽压, 因此超声能够产生空化效应; 而当 CO_2 处于超临界状态时, 由于体系不存在汽-液界面, 因此阻碍了空化现象的产生。

参 考 文 献

- [1] Riera E, Golas Y, Blanco A, et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11 (3-4): 241-244.
- [2] Trofimov T I, Samsonov M D, Lee S C, et al. Ultrasound

- enhancement of dissolution kinetics of uranium oxides in supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2001, 76(12): 1223-1226.
- [3] Enokida Youichi, Abd El-Fatah Samir, Wai Chien M. Ultrasound-Enhanced dissolution of UO_2 in supercritical CO_2 containing a CO_2 -Philic complexant of tri-n-butylphosphate and nitric acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(9): 2282-2286.
- [4] Hephher M.J, Duckett D, Loening A. High-speed video microscopy and computer enhanced imagery in the pursuit of bubble dynamics[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(4): 229-233.
- [5] Kuijpers M W A, Eck D, Kemmere M F, et al. Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide[J]. *Science*, 2002, 298(5600): 1969-1971.
- [6] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992. 69-71.
FENG Ruo, LI Huamao. *Sonochemistry and its Applications* [M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992. 69-71.
- [7] 杨日福, 丘泰球, 罗登林. 超临界 CO_2 流体中超声空化阈值的研究[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(12): 100-104.
YANG Rifu, QIU Taiqiu, LUO Denglin. Threshold investigation of ultrasonic cavitation in supercritical fluid CO_2 [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2005, 33(12): 100-104.