

# 超临界 CO<sub>2</sub> 流体中超声速的特性

杨日福<sup>1</sup>, 丘泰球<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640; 2. 华南理工大学轻化工研究所, 广州 510640)

摘要: 超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速随压力和温度变化规律, 对超声技术强化超临界流体萃取应用具有理论指导作用。为研究超临界 CO<sub>2</sub> 流体的超声速特性, 设计了单探头脉冲回波法的声速测量探头, 频率 2.5MHz。采用汕头超声研究所生产的 CTS-3600 数字式超声探伤仪与声速测量探头连接。以温度每 5 和压力每 1MPa 为间隔, 测量了温度为 25 ~ 55 , 压力为 7MPa~26MPa 的 CO<sub>2</sub> 流体声速, 根据不同温度下声速随压力变化的一组等温线, 采用多项式拟合得到超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速随压力和温度变化关系模型, 在 T=300K 时计算模型计算值和文献参考值的相对误差。结果表明: 超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速随压力增加而增大, 随温度升高而降低, 在 T=300K 时模型计算值和文献参考值的相对误差在 7%以内。

关键字: 超临界 CO<sub>2</sub> 流体; 声速; 压力; 温度

中图分类号: O427

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2006)-05-0431-05

## Characterization of ultrasonic velocity in supercritical fluid CO<sub>2</sub>

YANG Ri-fu<sup>1</sup>, QIU Tai-qiu<sup>2</sup>

(1. College of Physical Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. Light Chemical & Engineering Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The laws of ultrasonic velocity with respect to pressure and temperature in supercritical fluid CO<sub>2</sub> can provide a theoretical guide in ultrasonic enhancing supercritical fluid extraction. To study the characterization of ultrasonic velocity in supercritical fluid CO<sub>2</sub>, a measuring detector of ultrasonic velocity based on a pulse-echo method with a single transducer operating at 2.5 MHz has been designed. The transducer is connected with a CTS-3600 digital ultrasonic flaw detector. Ultrasound velocity was measured at 5 intervals from 25 to 55 , and 1 MPa step from 7 MPa up to 26 MPa. Based on seven isotherms, ultrasound velocity in supercritical fluid CO<sub>2</sub> as a function of pressure and temperature was obtained by polynomial fitting. The results show that sound speed in supercritical fluid CO<sub>2</sub> increases with pressure, and decreases with increasing temperature. Deviations in the calculated values of model on the isotherm at T=300K from the values obtained from the literatures were within 7%.

Key words: supercritical fluid CO<sub>2</sub>; ultrasonic velocity; pressure; temperature

## 1 引 言

超临界流体 (Supercritical Fluid, 简称 SCF) 是

指流体的温度和压力均高于临界温度 ( $T_c$ ) 和临界压力 ( $p_c$ ), 超临界 CO<sub>2</sub> 流体是指温度高于 31.1 , 压力大于 7.39MPa 的流体。超临界流体是一种可压缩的高密度流体, 超临界流体的密度很大, 接近液体, 粘度类似于气体, 比液体小 2 个数量级; 扩散系数介于气体和液体之间, 是液体的 100 倍; 在超临界状态下液体和气体的界限完全消失, 体系性质均一, 它兼有

收稿日期: 2005-08-25; 修回日期: 2005-11-30

作者简介: 杨日福 (1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事超声技术及其应用的研究。

气体和液体的优点,既像气体一样分子间力很小,容易扩散,又像液体一样有很强的溶解能力<sup>[1]</sup>。超临界流体萃取技术作为一门新型的化工分离技术,广泛应用到化工、食品、制药、环境保护、能源等多个领域。虽然超临界流体萃取技术具有传统有机溶剂萃取所无法比拟的优点,但仍存在一些需要解决的问题,如超临界流体萃取压力比较高,对设备的要求高,提取能力小而且能耗相对较大等。因此,在超临界流体萃取过程中,进行强化处理是非常必要的,将超声能量引入超临界流体萃取中,是功率超声的一个新兴应用领域,目前国内外关于超声技术可以有效地强化超临界流体萃取应用的研究正在开展并将成为该研究领域的一个热点问题<sup>[2-4]</sup>。

但是,目前人们对于超声波强化超临界流体萃取的研究多是通过实验了解超声波对于超临界流体萃取速率的影响效果。很少学者从超临界流体自身的特点、状态等方面探讨超声传播特性的规律,本论文研究了超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速随压力和温度变化规律,若进一步考虑它对超声强化超临界流体萃取率的影响,将对超声技术强化超临界流体萃取应用具有理论指导作用,也可利用声速的数据计算和描述超临界流体中密度、等温压缩系数、绝热压缩系数及热容等热力学参数的特性规律<sup>[5-6]</sup>。

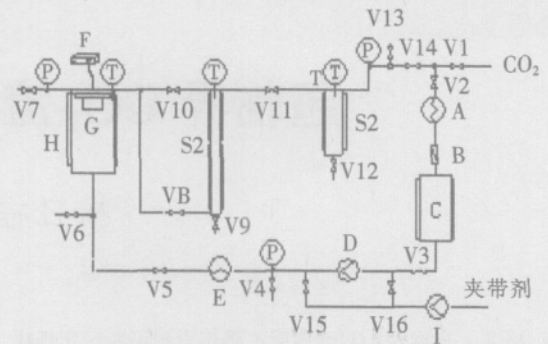
## 2 超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速测量系统

本实验超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速测量系统由超临界流体萃取实验装置和声速测量装置构成。

### 2.1 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取实验装置

本实验超临界 CO<sub>2</sub> 流体装置采用广州市轻工研究所开发生产的萃取器为 1L 的超临界流体萃取装置,该装置压强可在 0~32MPa 调节、温度可在 30~85 调节。该装置示意图如图 1。

该装置的实验流程为:CO<sub>2</sub> 从钢瓶中经阀 V1 和 V2 以气体状态进入管道,然后流经冷阱 A 进行冷却,之后进入 CO<sub>2</sub> 储罐 C,储罐外面有冷却夹套(冷却水温度一般为 4~8,CO<sub>2</sub> 以液体形态存在于储罐中),液态 CO<sub>2</sub> 用高压计量泵 D 压入萃取罐 H 中。萃取罐外面有恒温夹套,夹套中循环水温度控制在实验温度,在 25~55 之间选择,实验时首先让整个系统达到设定温度后经过半小时的稳定阶段,保证萃取罐内 CO<sub>2</sub> 与水的温度到一致,然后开启高压



A-冷阱 B-流量计 C-CO<sub>2</sub> 储罐 D-高压泵 E-热交换器  
F-数字式超声探伤仪 G-声速测量探头 H-萃取罐 I-夹带剂泵  
S1-分离柱 S2-分离罐 V1-V16-高压阀门 T-温度传感器 P-压力表

图 1 1L 超临界流体萃取实验装置

Fig.1 The experimental apparatus of 1L supercritical fluid extraction

计量泵 D 把 CO<sub>2</sub> 压入萃取罐 H 中,直到压力达到 28MPa 后,让压力慢慢下降,测量每个压力对应的声速。

### 2.2 声速测量装置

声速测量装置如图 2 所示,通过购买高频超声换能头,自行设计加工测量支撑体。采用汕头超声研究所生产的 CTS-3600 数字式超声探伤仪与超声换能头连接,可以十分方便和快捷地测量超临界流体的声速,通过改进还可以进行声衰减等声学参量的测量。

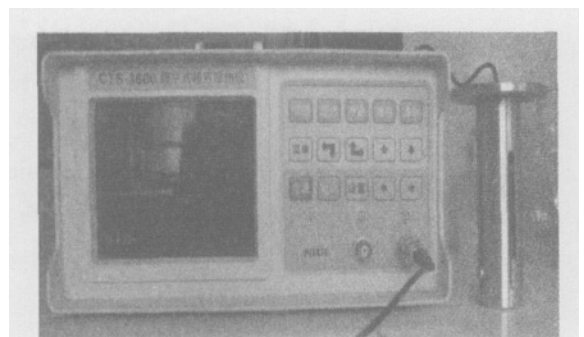


图 2 声速测量装置

Fig.2 Apparatus used to measure sound velocity

#### 2.2.1 声速测量探头

声速测量探头如图 3 所示,由收发共用的超声换能头、测量管和反射板构成,超声换能头经过防水处理,可以浸到流体里测量,它的工作频率为 2.5MHz 窄脉冲,晶片直径为 20mm,换能头的外径为 24mm,测量管(如图 4 所示)开四条宽度为 5mm

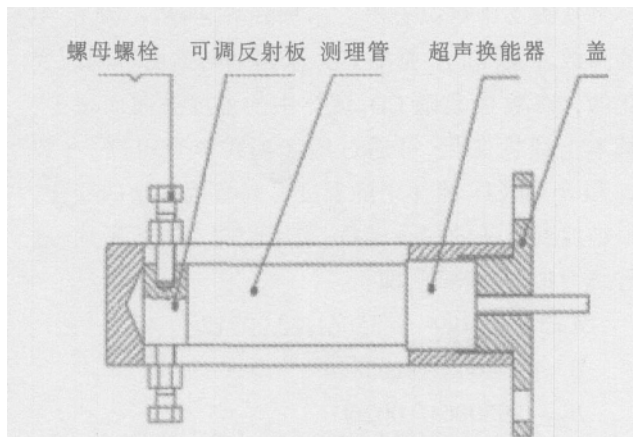


图 3 声速测量探头示意图

Fig.3 Sketch map on the measuring detector of ultrasonic velocity

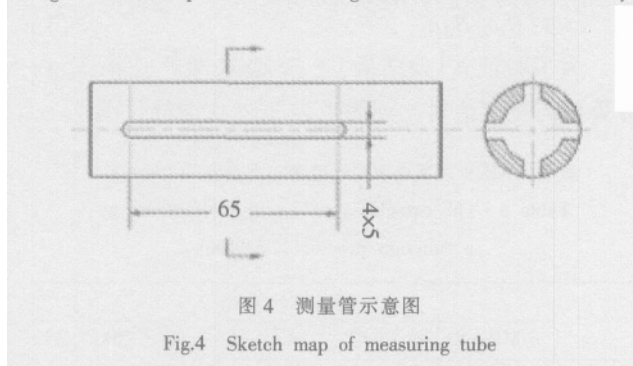


图 4 测量管示意图

Fig.4 Sketch map of measuring tube

的槽,其中两条是让反射板的固定螺栓滑动调节距离,另两条是可以通过游标卡尺测量反射板到换能头距离,精确到 0.02mm,同时通过相对的两条槽测量的距离一致来保证反射板与换能头的平行。超临界流体可以通过这四条槽直接进入测量管,顶部的盖通过旋转螺纹压紧换能头,盖上开有孔直接通过螺丝固定在萃取器盖上。

### 2.2.2 测量参数的选择

超声换能器工作频率就是压电晶片的共振频率。当加到它两端的交流电压的频率和晶片的共振频率相等时,输出的能量最大,灵敏度也最高。超声换能器是本测量系统的关键组成部分之一,超声频率取得太高,则超声波在传播的过程中衰减较大。本实验超声换能器工作中心频率选定 2.5MHz。

实验装置测量的距离 0~70mm 可调,选择时如果距离太大,由于的 CO<sub>2</sub> 流体的衰减较大,反射回波的信号较小造成测量困难,选择时如果距离太小,由于发射波和反射波的时间差较短,容易造成较大的误差,本实验选择的测量距离为 16.18mm。

参考声速选择在实际声速的附近,本实验选择 500m/s。

## 3 结果与分析

### 3.1 测量结果与分析

在温度为 25~55 和压力为 7MPa~26MPa 范围内,以温度 5 和压力 1MPa 为间隔,测量 CO<sub>2</sub> 流体声速,结果见表 1 所示。最高压力是考虑到超临界萃取装置的安全而选定的,最低压力是受声速测量仪的限制,压力太低无法测量声速。超临界 CO<sub>2</sub> 流体的声速随压力和温度变化的曲线如图 5 和图 6 所示。

表 1 CO<sub>2</sub> 流体声速随压力和温度的测量值Table 1 Experimental values of sound velocity for fluid CO<sub>2</sub> as a function of temperature and pressure

p/MPa	CO <sub>2</sub> 流量声速/(m/s)						
	t/°C=25	30	35	40	45	50	55
7	333						
8	376	306					
9	417	369					
10	449	407	337				
11	473	435	376	337			
12	499	465	409	369			
13	519	487	435	400	360		
14	539	509	460	428	385	349	
15	558	532	482	452	413	380	346
16	574	550	499	470	435	400	375
17	591	566	519	490	454	424	397
18	604	582	539	509	476	445	419
19	622	595	554	525	493	465	437
20	632	604	570	539	509	482	457
21	642	613	586	554	529	502	476
22	652	627	599	566	543	519	490
23	658	632	613	574	558	532	509
24	658	642	622	586	570	547	525
25	663	647	627	591	574	550	529
26	669	647	632	595	574	554	532

从图 5 和图 6 可以看出,超临界 CO<sub>2</sub> 流体的声速随压力的增加而增大,随温度的增加而减少,超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速是压力和温度的函数。

这是因为超临界 CO<sub>2</sub> 流体密度是压力和温度的函数,温度不变时,随着压力的增加,压力变化引起密度变化速率减少,压力不变时,随着温度的增加,温度变化引起密度变化速率增大。

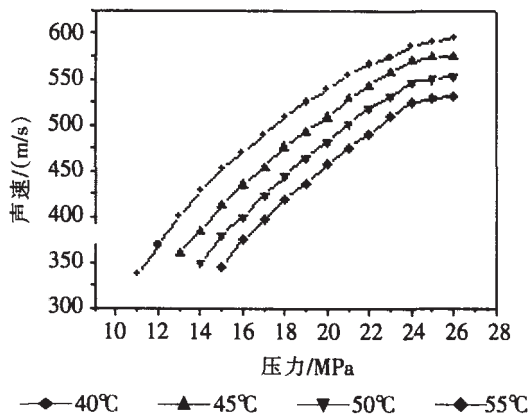


图5 超临界 CO<sub>2</sub> 流体的声速随压力变化的曲线

Fig5 Sound velocity of supercritical fluid CO<sub>2</sub> as a function of pressure

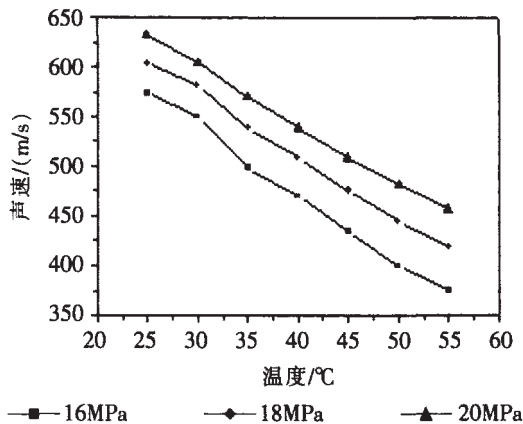


图6 超临界 CO<sub>2</sub> 流体的声速随温度变化的曲线

Fig.6 Sound velocity of supercritical fluid CO<sub>2</sub> as a function of temperature

### 3.2 超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速模型与验证

为了寻找超临界 CO<sub>2</sub> 流体中的声速数学模型, 根据表 1 实验测量结果, 画出不同温度条件下声速随压力变化曲线, 分别对各条等温线进行多项式拟合得到表 2 多项式回归模型和相关系数。

表中 R-square 为相关系数, c 为声速, p 为压力。

表 2 实验数据通过多项式拟合得到的多项式回归模型和相关系数  
Table 2 Model of polynomial regression and Correlation coefficient got by polynomial fit on the experimental data

t/	多项式回归模型	R-square
25	$c=64.79009+46.53158p-0.90396p^2$	0.99753
30	$c=21.61589+52.07243p-1.02189p^2$	0.99425
35	$c=43.44118+46.90686p-0.80392p^2$	0.99856
40	$c=102.29758+50.16978p-0.89898p^2$	0.99929
45	$c=141.67857+49.2136p-0.82486p^2$	0.99816
50	$c=213.34066+52.4011p-0.87363p^2$	0.99821
55	$c=254.70979+53.18831p-0.87463p^2$	0.99752

从表 2 中可以看出, 多项式  $c=A+B_1p+B_2p^2$  中的系数 A、B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 是随 CO<sub>2</sub> 流体中的温度不同而变化的, 参数 A 是随 CO<sub>2</sub> 流体中的温度升高而减少, 基本上线性变化, 可通过用多项式拟合得到, 参数 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 随 CO<sub>2</sub> 流体中的温度升高呈现复杂的变化, 很难找到合适的拟合函数, 采用相邻点进行平均, 进行线性拟合而得到, 即:

$$A=320.40499-10.85661t+0.00712t^2$$

$$B_1=43.51645+0.163824t$$

$$B_2=-0.98986+0.0026t$$

这样就可以得到超临界 CO<sub>2</sub> 流体声速随压力和温度变化关系模型如下:

$$c=A+B_1p+B_2p^2 \quad (1)$$

为了验证式 (1) 结果, 在 T=300K 处声速由式 (1) 计算值与文献值对比列表见表 3, 对比曲线见图 7。

表 3 不同压力下声速的计算值和文献值<sup>[7]</sup>(T=300K)

Table 3 The calculated values and references as a function pressure(T=300K)

	声速/(m/s)							
	p/MPa=8	10	12	14	16	18	20	25
计算值	355.8	418.2	473.2	521.0	561.3	594.3	619.9	651.9
文献值	347.1	411.1	457.9	496	528.7	557.5	585.6	639.7
相对误差 / (%)	2.45	1.70	3.23	4.80	5.81	6.19	5.53	1.87

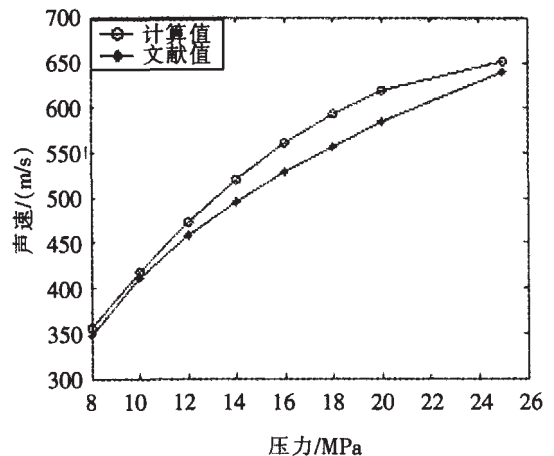


图 7 声速计算值与文献值对比(T=300K)

Fig.7 Comparison of sound velocity between calculated values and references

从表 3 和图 7 可见, 通过本实验测量值拟合的声速与压力和温度关系模型计算值与文献值非常相



近, 变化趋势一致。

## 4 结 论

通过测量超临界 CO<sub>2</sub> 流体在不同温度和压力条件下的声速的测量值, 分析拟合这些实验数据与温度和压力的关系。初步得出超临界 CO<sub>2</sub> 流体中的声速数学模型, 根据建立的数学模型的计算值与文献中的参考值进行比较, 结果表明所建立的超临界 CO<sub>2</sub> 流体中的声速数学模型是比较合理的。

### 参 考 文 献

- [1] 朱自强. 超临界流体萃取技术和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 1-9: 415-418.  
ZHU Ziqiang. The technique and applications of supercritical fluid extraction. Beijing: Chemical Industry Publishers, 2000: 1-9: 415-418.
- [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] Riera E, GoLas Y, Blanco A, et al. Mass transfer en-

hancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11: 241-244.

- [4] 丘泰球, 杨日福, 胡爱军, 等. 超声强化超临界流体萃取薏苡仁油和薏苡仁酯的影响因素与效果[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(1): 30-35.  
QIU Taiqiu, YANG Rifu, HU Aijun, et al. Influencing Factors in Ultrasonic Enhanced Supercritical Fluid Extraction for Extracting CLSO and CLSE from Coix Lacryma-jobi Seeds[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19(1): 30-35.
- [5] Daridon J L, Plantier F, Lagourette B. Speed of Sound and Some Thermodynamic Properties of Liquid Methylcyclopentane and Butylcyclohexane in a Wide Range of Pressure[J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(3): 639-649.
- [6] Estrada-Alexanders A F, Trusler J P M. Speed of Sound in Carbon dioxide at temperatures between (220 and 450) K and pressures up to 14MPa[J]. J Chem Thermodynamics 1998, 30: 1589-1601.
- [7] Vargaftik N B, Tables on the thermophysical properties of liquids and gases Washington: Hemisphere Pub. Corp., 1975: 108-156.