

近临界 CO₂ 中超声波传播特性研究

谭 伟¹, 丘泰球², 阳元娥³

(1. 广东工业大学, 广州 510006; 2. 华南理工大学, 广州 510640; 3. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300)

摘要: 采用由声速测量探头与 CTS-3600 数字式超声探伤仪组成的声速测量装置, 对超声波在近临界 CO₂ 中传播特性进行了研究。研究结果表明, 无论在近临界 CO₂ 还是在夹带剂-近临界 CO₂ 体系中, 超声波的声速和相对声强都是体系(近临界 CO₂ 或夹带剂-近临界 CO₂)密度的函数, 随着压力的增大而升高, 随着温度的升高而下降。与近临界 CO₂ 体系相比, 夹带剂-近临界 CO₂ 体系中的超声波的声速和声强值要略高, 其主要原因可能是夹带剂乙醇的加入增大了体系的密度。

关键词: 近临界 CO₂; 超声波; 传播特性; 夹带剂

中图分类号: TB556

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2009)-03-0253-04

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2009.03.012

Study of ultrasonic propagation characteristic in near-critical CO₂

TAN Wei¹, QIU Tai-qi², YANG Yuan-e³

(1. Guangdong University of technology, Guangzhou 510006, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Industry technology college, Guangzhou 510300, China)

Abstract: By using a sound speed measurement device composed of probe and CTS-3600 digital ultrasonic velocity measurement, ultrasonic propagation characteristic in near-critical CO₂ has been studied. Research results show that both ultrasonic speed and relative sound intensity are the function of system density in either near-critical CO₂ system or near-critical CO₂ with entrainer system. With pressure increasing, both of them increase. At the same time, with temperature increasing, both of them decrease. Ultrasonic velocity and relative sound intensity in the near-critical CO₂ with entrainer system are higher than those in near-critical CO₂ system, the main reason might be that addition of entrainer alcoholic increases system density.

Keywords: near-critical CO₂; ultrasound; propagation characteristic; entrainer

1 引言

近临界 CO₂ 萃取技术作为一种新型的分离技术, 近年来得到了长足的发展, 尤其是在食品^[1]、医药^[2]和化工^[3]等领域得到了广泛的应用。超声波是一种机械波, 具有独特的机械波动效应和空化效应, 已经有文献报道超声对超临界流体萃取有强化作用^[4,5]。超声强化近临界流体萃取不仅可以降低超临界流体萃取系统的温度、压力, 减少夹带剂的用量, 缩短萃取时间, 而且还可明显提高萃取率^[6,7]。研究超声波在近超临界 CO₂ 中的传播特性包括声速、声衰减和声阻抗等, 对于进一步了解超声强化近临界 CO₂ 萃取的机理是一个非常重要的途径。

声速是最基本的特性, 无论在单一组分体系^[8,9]

还是在多元体系^[10-13]中它都可以用来测定相平衡。到目前为止, 声学技术已被用于超临界 CO₂ 中单一组分和多元体系的相平衡研究^[13]。超声波在近临界 CO₂ 流体中传播时, 它的声速、声衰减以及声阻抗等声学参量与 CO₂ 流体的特性和状态密切相关, 主要是受近临界 CO₂ 的温度和压力的影响。本文对超声波在近临界 CO₂ 的传播特性进行了初步的研究, 分析了不同压力和温度下超声波参量的变化情况, 这对进一步探索超声波参量与超声强化近临界 CO₂ 流体萃取率之间的关系以及研究超声波对近临界 CO₂ 流体萃取的影响机制具有重要的理论指导意义。

2 材料与方法

2.1 材料

CO₂: 广州为康气体供应中心提供, 广州粤港气体公司生产, 纯度>99.5%。乙醇为分析纯。

2.2 主要设备

1L 超声强化近临界 CO₂ 萃取装置, 自行设计。

收稿日期: 2008-10-06; 修回日期: 2008-12-20

基金项目: 广州市科技计划项目(穗科条字[2002]27号); 香港政府资助、与香港理工大学合作项目(01440003030147)

作者简介: 谭伟(1974-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为天然产物声化工技术和超临界流体技术。

通讯作者: 谭伟, E-mail: hntanwei@yahoo.com.cn

声速测量装置, 由声速测量探头(自行设计)与 CTS-3600 数字式超声探伤仪(汕头超声研究所生产)组成, 具体资料见文献[14]。

2.3 实验方法

本实验采用脉冲回波方法测量, 声速测量探头由收发共用的换能头、反射板及支撑架组成, 换能头发出的声脉冲, 经过近临界 CO_2 流体中由反射波反射折返换能头, 得到两次脉冲的时间差, 再根据经过近临界 CO_2 流体的实际距离, 可以算出近临界 CO_2 流体的声速。换能头直接与 CTS-3600 数字式超声探伤仪链接, 该 CTS-3600 数字式超声探伤仪能直接显示出声速和相对声强的测量值。

2.3.1 超声换能器频率的选择

超声换能器工作频率是压电晶片的中心共振频率, 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。超声换能器是测量系统的关键组成部分之一, 超声频率如果取得太低, 外界的杂音干扰较大; 取得太高, 则超声波在传播的过程中衰减较大, 不利于测量。本实验超声换能器工作中心频率为 2.5MHz。

2.3.2 测量距离的选择

实验装置的测量距离在 0~70mm 范围内可调, 选择时如果距离太大, 由于超声在 CO_2 流体中的衰减较大, 反射回波的信号较小造成测量困难; 选择时如果距离太小, 由于从发射波发出到反射波的接收的整个时间间隔较短, 容易造成较大的误差, 根据预实验的结果, 确定本实验的测量距离为 20.05mm。

2.3.3 参考声速的选择

参考声速选择在实际声速的附近, 本实验选择 500m/s。选择此声速主要是因为超声波脉冲信号的间隔要合适, 若选择的声速太高, 则脉冲信号的间隔相距太小, 不好观察; 反之, 脉冲信号间隔相距太远, 对相对声强的测量不利。总之, 是为测量的方便。

3 结果与讨论

3.1 近临界 CO_2 流体中声速的测量

选择的温度和压力范围分别为 10°C ~ 55°C 和 7 MPa~30MPa, 以温度 5°C 和压力 1MPa 为间隔, 测量 CO_2 流体声速, 测量结果见图 1、2。最高压力是根据萃取罐能够承受的压力上限而定的, 因为压力过高会给操作安全带来隐患; 最小压力是受声速测量仪器的限制, 压力过低无法测量到声速。

图 1 中可以看出, 近临界 CO_2 流体的声速随 CO_2 压力的增加而增大, 这是因为温度一定、压力增大时, CO_2 的密度也是增大的, 而声速是密度的函数, 并且随着密度的增大而增大。从图 2 可知, 近临界 CO_2 流体的声速随 CO_2 温度的升高而减少。同样道理, 压力不变温度升高时, CO_2 的密度就会减小, 声速自然就会减小。实验结果表明, 近临界 CO_2 流体声速是压力和温度的函数。

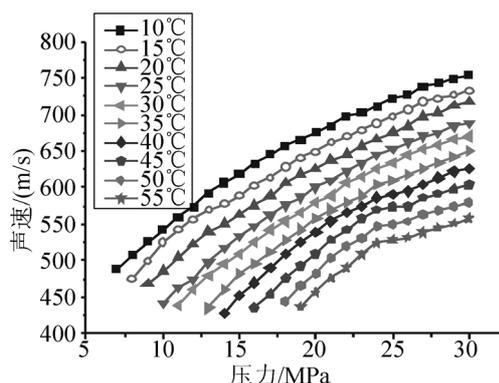


图 1 近临界 CO_2 流体中声速随压力变化曲线
Fig.1 Curves of sound velocity with the change of pressure in near-critical CO_2 fluid

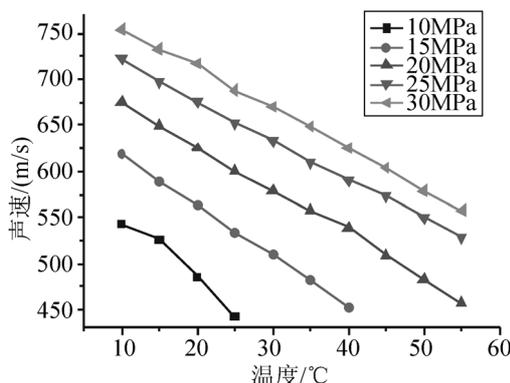


图 2 近临界 CO_2 流体中声速随温度变化曲线
Fig.2 Curves of sound velocity with the change of temperature in near-critical CO_2 fluid

3.2 夹带剂-近临界 CO_2 二元流体中声速的测量

在 3.1 节的基础上, 进行了夹带剂- CO_2 二元流体的声速测量实验。考察了一定压力和温度下夹带剂的加入量对声速的影响以及固定夹带剂加入量时, 压力和温度变化对声速的影响。实验设计了夹带剂的加入量对声速的影响条件为: 温度 40°C 、压力 26MPa, 分别加入 20mL、30mL、40mL、50mL、60mL、70mL 70% 的乙醇后测量夹带剂- CO_2 二元流体的声速, 测量结果见图 3。根据夹带剂的加入量对声速影响的结果, 固定夹带剂加入量考察压力和温度变化对声速的影响实验条件为: 乙醇加入量为 60mL, 操作压力范围为 11MPa~30MPa, 其它条件同 3.1。

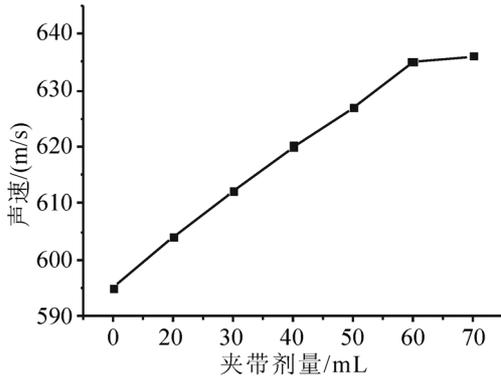


图3 夹带剂加入量对声速的影响
Fig.3 Effect of modifier dosage on sound velocity

由图3可知,在压力为26MPa、温度为40℃的条件下,加入70%乙醇后,声速明显上升,并随着加入量的增加呈直线上升,由未加乙醇时的595m/s上升到加入量为60mL时的635m/s。而加入量为70mL时的声速与加入量为60mL时声速相比几乎没有增加,可能原因是CO₂溶解70%的乙醇60mL就达到了饱和。

从图4、图5可知,夹带剂-近临界CO₂流体中的声速也是随CO₂压力的升高而增大,随CO₂温度的升高而降低。其趋势与近临界CO₂流体中的声速

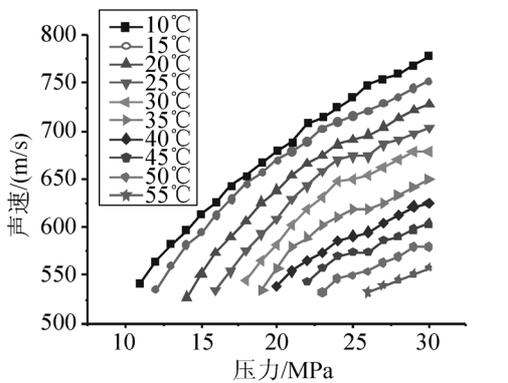


图4 夹带剂-近临界CO₂流体中声速随压力变化曲线
Fig.4 Curves of sound velocity with the change of temperature in near-critical CO₂ fluid with modifier

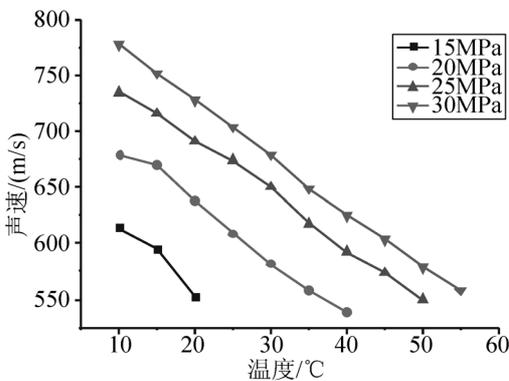


图5 夹带剂-近临界CO₂流体中声速随温度变化曲线
Fig.5 Curves of sound velocity with the change of temperature in near-critical CO₂ fluid with modifier

一样,但是此时的声速具体数值有所上升,其中主要原因可能是由于夹带剂乙醇的加入,改变了CO₂的体系结构,由于乙醇溶解在CO₂中而形成了一个二元体系,使得二元体系的密度发生了较大的变化,主要是二元体系的密度比原来的一元体系的密度有所增加,而声速又是密度的函数,是随着压力和温度的变化而变化的,因此在二元体系中的声速要比一元体系中的声速大,实验数据也说明了这一点。因此,夹带剂-近临界CO₂流体声速也是压力和温度的函数。

3.3 近临界CO₂流体中的声衰减

声衰减也是声传播的一个重要的特性参数。由于实验条件的限制,本实验只能测量近临界CO₂声强I的相对值。为了实验的方便,本实验设定的测量条件为:压力为8MPa~30MPa,温度为10℃~35℃,其它条件同3.1,测量结果见图6和图7。

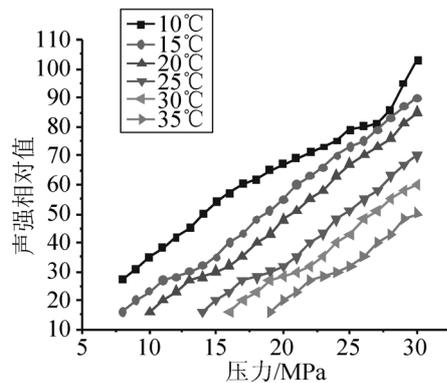


图6 声强相对值随近临界CO₂压力变化曲线
Fig.6 Variation curve of relative magnitude of sound intensity with the variation of near-critical CO₂ pressure

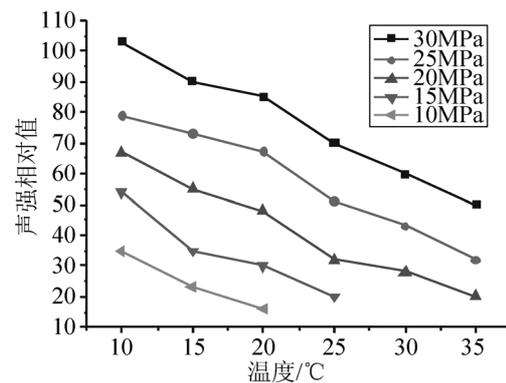


图7 声强相对值随近临界CO₂温度变化曲线
Fig.7 Variation curve of relative magnitude of sound intensity with the variation of near-critical CO₂ temperature

由图6可见,在实验范围内,声强相对值是随着近临界CO₂压力的增加而呈上升趋势;从图7可知,声强相对值是随着近临界CO₂温度的上升而呈下降趋势。其中原因也是与CO₂的密度有关,当温度不变时,压力升高,CO₂的密度就会增大,声衰

减就变小; 同样, 当压力不变时, 温度升高, CO_2 的密度就会减小, 声衰减就变大。实验结果表明, 声强相对值是 CO_2 密度的函数, 即声衰减系数也是 CO_2 密度的函数。

4 结 论

研究表明, 无论在近临界 CO_2 还是在夹带剂-近临界 CO_2 体系中, 超声波的声速和相对声强都是体系(近临界 CO_2 或夹带剂-近临界 CO_2)密度的函数, 随着压力的增大而升高, 随着温度的升高而下降。与近临界 CO_2 体系相比, 夹带剂-近临界 CO_2 体系中的超声波的声速和相对声强值要略高, 其主要原因可能是夹带剂乙醇的加入增大了体系的密度。

参 考 文 献

- [1] Wan-Joo Kim, Jae-Duck Kim, Jaehoon Kim, et al. Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction[J]. *Journal of Food Engineering*(0260-8774), 2008, **89**: 303-309.
- [2] LIU Ben, LI Wenjing, CHANG Yiling, et al. Extraction of berberine from rhizome of *Coptis chinensis* Franch using supercritical fluid extraction[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*(0731-7085), 2006, **41**: 1056-1060.
- [3] GUAN Wenqiang, LI Shufen, YAN Ruixiang, et al. Comparison of essential oil of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods[J]. *Food Chemistry*(0308-8146), 2007, **101**: 1558-1564.
- [4] Riera E, Golas Y, Blanco A, et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*(1350-4177), 2004, **11**: 241-244.
- [5] Balachandran S, Kentish S E, Mawson R, et al. Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*(1350-4177), 2006, **13**: 471-479.
- [6] 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*(1520-5045), 2002, **41**(9): 2282-2286.
- [7] 谭伟, 丘泰球. 超声场对亚临界 CO_2 萃取葵花籽油的影响[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, (1009-3087), 2007, **39**(3): 72-77.
TAN Wei, QIU Taiqiu. Effect of ultrasonic field on extracting oil from sunflower seed using sub-critical carbon dioxide[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* (1009-3087), 2007, **39**(3): 72-77.
- [8] Kordikowski A, Poliakoff M. Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids[J]. *Fluid Phase Equilib*(0378-3812), 1998, **150-151**: 493.
- [9] Kordikowski A, Robertson D G, Aguiar-Richardo A I, et al. Probing vapor/liquid equilibria of nearcritical binary gas mixtures by acoustic measurement[J]. *The Journal of Physical Chemistry* (0022-3654), 1996, **100**: 9522.
- [10] Ke J, Han B, George M W, et al. How does the critical point change during a chemical reaction in supercritical fluids? A study of the hydroformylation of propene in supercritical CO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*(0002-7863), 2001, **123**: 3661.
- [11] Ribiero N, Aguiar-Ricardo A. A simple acoustic probe for fluid phase equilibria: application to the $\text{CO}_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ system[J]. *Fluid Phase Equilib*(0378-3812), 2001, **185**: 295.
- [12] Natarajan S, Randolph T W. Ultrasonic velocity measurements in supercritical jet fuel[J]. *The Journal of Supercritical Fluids* (0896-8446), 1997, **10**: 65.
- [13] Ke J, Han B, George M W, et al. Acoustic measurements of critical points for four-component mixtures in hydroformylation reactions in carbon dioxide[J]. *Fluid Phase Equilib* (0378-3812), 2001, **185**: 327.
- [14] 杨日福, 丘泰球. 超临界 CO_2 流体中超声速的特性[J]. *声学技术*, 2006, **25**(5): 431-435.
YANG Rifu, QIU Taiqiu. Characterization of ultrasonic velocity in supercritical fluid CO_2 [J]. *Technical Acoustics*, 2006, **25**(5): 431-435.