

超声强化亚临界水萃取装置设计及声空化分析

杨日福¹, 丘泰球², 范晓丹², 郭娟², 黄萍萍²

(1. 华南理工大学物理科学与技术学院, 广东 广州 510640;

2. 华南理工大学轻化工研究所, 广东 广州 510640)

摘要:为了充分利用亚临界水萃取技术和超声强化技术的优点,设计了超声强化亚临界水萃取的装置,并根据声空化阈值的基本理论和亚临界水的物态数值,研究了超声空化阈值随亚临界水的压力和温度的变化规律。结果表明:该装置可实现静态萃取和动态循环萃取;超声阈值随亚临界水中压力的增大而增大,而随亚临界水温度的升高而降低;在理想纯状态下亚临界水的空化阈值比常温水的空化阈值要低。当存在空化泡的情况下,亚临界水的空化阈值比常温水的空化阈值要高。

关键词:萃取装置;亚临界水;超声;空化阈值;压力;温度

中图分类号:O426.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)02-0070-05

Design of ultrasound-enhanced subcritical water extraction apparatus and analysis on the threshold of ultrasonic cavitation

YANG Ri-fu¹, QIU Tai-qiu², FAN Xiao-dan², GUO Juan², HUANG Ping-ping²

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

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

Abstract: An apparatus of ultrasound-enhanced subcritical water extraction and extracting methods are designed. Based on the basic theory of cavitation threshold and thermophysical value of subcritical water, the laws of cavitation threshold varying with pressure and temperature of subcritical water are investigated. The results indicate that the apparatus has the simple structure and autocontrol function, the dynamic circulating extraction and static extraction could be carried out conveniently, and the threshold of ultrasonic cavitation in subcritical water increase with the increase of pressure, while decreases with the increases of temperature; the cavitation threshold in subcritical water is lower than the one in normal water under the perfectly pure conditions, and higher than the one in normal water when there exist cavitation bubbles.

Key words: extraction apparatus; subcritical water; ultrasound; cavitation threshold; pressure; temperature

天然产物中有效成分的提取常用方法主要有水蒸气蒸馏法和有机溶剂萃取法,但这两种方法存在提取时间长、提取效率低、能耗高等问题。近年来研究者将超临界 CO₂ 萃取技术应用到了天然产物有效成分的提取中,该技术以其绿色环保、所得产品质量高、生产过程易于控制等优点备受称赞,但由于常用流体 CO₂ 非极性和分子质量低的特点,该技术只能用于非极性化合物的萃取,对许多极性和分子质量大的物质缺乏足够的溶解性而使得提取效率不高,难以达到理想的萃取效果。

亚临界水又称超加热水、高压热水或热液态水,是指在一定的压力下,将水加热到 100℃ 以上,临界温度 373.9℃ 以下高温,仍然保持在液体状态的水。

随着温度的升高,亚临界水的极性可由强极性渐变为弱极性,其性质更类似于各种极性有机溶剂,通过亚临界水温度的升高,可将溶质按极性由高到低萃取出来。因此,无论是对常规技术(水蒸气蒸馏和溶剂萃取)还是新技术(超临界 CO₂ 萃取),亚临界水提取都被认为是一种非常有前途的提取技术,在国外,该方法已成功地应用于环境样品中有机污染物的萃取^[1]、天然产物有效成分提取^[2-3]和分析前处理过程^[4],但国内对该技术的研究才刚刚起步。

超声波是频率高于 20 kHz 的声波,在媒质中传播时,会产生机械、热和空化等系列效应。所以,超声技术在化工过程中强化方面的研究取得了很大的进展,尤其是超声强化超临界流体萃取有了明显的

收稿日期:2008-10-28;修回日期:2008-12-22

基金项目:国家自然科学基金(20776047);“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAD27B03)

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, yangrifu@scut.edu.cn.

效果^[5-6],为了充分利用亚临界水萃取技术和超声强化技术的优点,将超声能量引入亚临界水萃取过程中,是功率超声的一个新兴应用领域,利用超声波在液体介质中传播时所特有的空化效应,破坏药材细胞壁,使有效物质容易从药材中提取出来;加上超声波传播产生的机械振动、微射流、微声流等多极效应,能够充分提取药材中的有效成分。

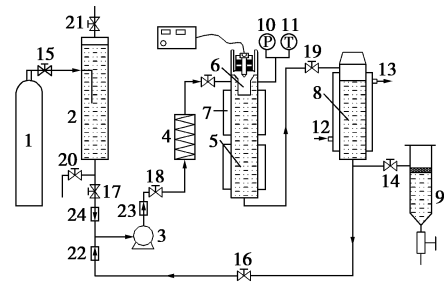
但是到目前为止,市场上还没有商业化的亚临界水萃取设备出售,所有相关文献报道的实验结果都是用自制的设备^[7-8],或是在超临界流体萃取和加速溶剂萃取设备的基础上改装的设备^[9-10]。于是,笔者根据其各自的技术原理,设计了1套结构简单、使用方便、自动化程度高、带超声强化的亚临界水萃取装置。

超声空化是功率超声应用的物理基础,它是过程强化的主动力,如果亚临界水中能产生超声空化将对超声强化亚临界水萃取起到重要的作用^[8-10]。本文探索亚临界水中能否产生空化现象,为超声强化亚临界水萃取天然产物中有效成分工艺条件提供理论指导。

1 超声强化亚临界水萃取装置设计

该装置如图1所示,主要由以下三大部分组成:

(1)亚临界水萃取部分。该部分主要由氮气罐、蓄水池、压力泵、预加热器、恒温装置、萃取釜、调节阀、冷却器及收集器等组成。氮气罐贮藏氮气,通过管道和蓄水池相连接,氮气用于除去蓄水池中萃取溶剂水中的氧气;预加热器用来将水加热至所需要的温度,压力泵将经过预热的水以一定的流速泵入萃取釜中,恒温装置用来保证萃取系统处于恒温状态,冷却器用来迅速冷却流出的萃取液以保证其处于液体状态。操作时物料先经过除杂、干燥和粉碎。



1—氮气罐;2—蓄水池;3—压力泵;4—预加热器;5—萃取釜;
6—超声强化装置;7—恒温装置;8—冷却器;9—收集器;
10—压力测定器;11—温度测定器;12—冷却水进口;
13—冷却水出口;14~21—调节阀;22~24—单向阀

图1 2 L超声强化亚临界水萃取装置

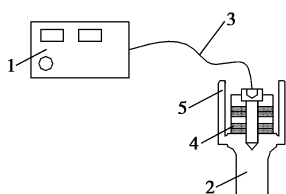
经计量后的萃取物料装入物料筐置于萃取釜中,在预先设定好的萃取参数下用超声强化亚临界水装置对原料进行有效成分的萃取,该装置可以进行静态和动态萃取,静态萃取时关闭调节阀19和调节阀16,静态萃取结束后打开调节阀19和调节阀14,将萃取液通过冷却器进行冷却,并收集。动态萃取时关闭调节阀14和调节阀17,打开调节阀16和调节阀19,让亚临界水通过调节阀19到冷却器,冷却后的水历经调节阀16,由压力泵强制水在系统中循环,循环水不断流经萃取釜中物料,动态萃取结束后关闭调节阀16和打开调节阀14,将萃取液通过冷却器进行冷却,并收集。

(2)超声强化部分。超声强化装置如图2所示,该部分主要由超声发生器和换能器组成。4片压电陶瓷片分成两组组成夹心式超声换能器,换能器与萃取釜盖加工成一整体,考虑了亚临界水所处的高温状态,让压电陶瓷晶片露于萃取釜盖的外面,可以外加风扇等散热装置;为了充分发挥超声的强化效果,变幅杆采用内置式,置于萃取釜盖的下面,直接

(上接第69页)

参考文献

- [1] 刘文.医用保健制氧机[J].家用电器,2001(5):43-44.
- [2] 顾福民.青藏铁路与氧气—青藏高原变压吸附与膜分离制氧报载与文献综述[J].气体分离,2006(4):19-22.
- [3] 张佳平,唐伟,耿云峰,等.变压吸附空分制氧和CO分离在煤化工中的应用[J].现代化工,2007,27(s2):121-126.
- [4] 刘应书,杨天钧,苍大强,等.高炉富氧喷煤技术研究开发的进展[J].炼铁,1996(4):43-45.
- [5] 肖华军,臧斌.21世纪高空超高空供氧防护装备的发展[J].解放军医学杂志,2004,29(10):917-919.
- [6] Grahl M, Leitgeb P. 变压吸附生产氧气[J].深冷技术,2001(5):17-21.
- [7] 张辉,刘应书,刘文海,等.变压吸附制氧机吸附器结构研究进展[J].化工进展,2007,26(11):1602-1609.
- [8] 崔红社,刘应书,刘文海,等.碳分子筛分离氧氮过程的实验研究[J].北京科技大学学报,2005,27(4):493-496.
- [9] 卜令兵,刘应书,刘文海,等.微型变压吸附分离空气制氧均压过程[J].北京科技大学学报,2006,28(10):989-992.
- [10] 翟晖,刘应书,张辉,等.小型变压吸附制氧的真空解吸实验[J].化工进展,2008,27(7):1061-1064.
- [11] 杜雄伟,刘应书,侯庆文,等.重叠步骤对真空变压吸附制氧性能的影响[J].现代化工,2008,28(2):62-65. ■



1—超声发生器;2—变幅杆;3—传输电缆;4—压电陶瓷;
5—萃取罐盖

图 2 超声装置

作用于萃取釜中的物料;超声发生器置于萃取釜的外面,通过传输电缆与换能器连接,超声功率 0 ~ 250 W 连续可调,超声频率可以选择 20 kHz 或 38 kHz 单频作用,也可以选择双频交替作用,超声工作时间和间隙可根据需要调节。

(3)控制系统部分。包括温度调节控制、压力调节控制、超温超压报警安全系统以及整个机器的电器开关等。为了操作方便,该部分设计成控制箱,通过控制箱面板上的开关、按钮、旋钮来控制整个机器。方便控制萃取压力从常压至 30 MPa,萃取温度从常温至 300℃,流体流量 0 ~ 50 L/h 等参数的改变。

2 超声空化计算分析

超声空化是液体中微小泡核在超声波作用下振荡、生长、收缩和崩溃的动力学过程。空化泡绝热收缩至崩溃时间极短,在空化泡周围的极小空间内可产生 5 000 K 以上的高温和大约 50 MPa 的高压,温度变化率高达 10^9 K/s,并伴生强烈的冲击波和达 400 km/h 的微射流,从而提供了一种非常特殊的物理环境。超声空化将对作用媒质产生一定的影响和效应,这种可以是物理的、化学的或生物的,从而使媒质的状态、组分、功能、结构等发生变化。为了探索在亚临界水中超声能否产生空化物理效应以及影响超声空化的声参数和流体参数,本文从超声空化阈值的理论出发,探讨亚临界水中超声空化的规律。

2.1 超声空化阈理论

对环境压力为 p_0 的亚临界水中初始半径为 R_0 的泡核,超声要将其拉开以产生空化,产生超声空化所需的阈值声压,亦即泡核发生空化的最低超声声压值,认为应满足的条件为^[11]:

阈值声压

$$p_B = p_0 - p_v + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{(\frac{2\sigma}{R_0})^3}{3(p_0 - p_v + \frac{2\sigma}{R_0})}} \quad (1)$$

由 $I = p_B^2/2\rho c$ 得

阈值声强

$$I_B = \frac{1}{2\rho c} (p_0 - p_v + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{(\frac{2\sigma}{R_0})^3}{3(p_0 - p_v + \frac{2\sigma}{R_0})}})^2 \quad (2)$$

式中的 p_v 为泡内蒸汽压力; p_0 为亚临界水压力; σ 为泡核表面张力; R_0 为空化泡的初始半径; ρ 和 c 分别为亚临界水中的密度和声速。

对于理想纯的水,一般认为水的分子距离增大到超出 4×10^{-10} m 时,水中就会产生空穴,即 $R_0 \geq 4 \times 10^{-10}$ m。如果在超声强化亚临界水萃取的过程中,由于操作过程中空气没有排除干净,或者由原料带入的空气等原因使亚临界水含有空化泡核。这时的空化泡半径较大,一般为 μm 数量级,即 $R_0 \geq 1 \times 10^{-6}$ m。下面分别讨论这 2 种半径的空化泡随亚临界水压力和温度变化的空化阈规律。

2.2 超声空化阈随亚临界水压力变化规律

如果亚临界水的温度 t 取 120℃,随亚临界水的压力不断增加,这时声速 c 、密度 ρ 、表面张力 σ 和泡内蒸汽压力 p_v 与之对应值见表 1,由式(2)计算得阈值声强 I_B 随亚临界水的压力变化规律,当 R_0 在 4×10^{-10} m 附近如图 3(a)所示,当 R_0 在 1×10^{-6} m 附近如图 3(b)所示。

表 1 亚临界水的声速、密度、表面张力和泡内蒸汽压力与压力对应值

p_0/MPa	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$c/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	p_v/MPa
1	943.51	1521.8	0.054968	0.19867
2	944.01	1524.1		
3	944.50	1526.4		
4	945.00	1528.8		
5	945.49	1531.1		
6	945.99	1533.4		
7	946.48	1535.7		
8	946.97	1538.0		
9	947.45	1540.2		
10	947.94	1542.5		

注:表中的数据参考文献[12]; $t = 120^\circ\text{C}$ 。

从图 3 中可以看出:在温度相同的条件下,亚临界水中超声阈值声强 I_B 随流体压力的增大而增大。也就是说,亚临界水中压力低更容易产生空化。从图 3(a)中可以看出, R_0 在 4×10^{-10} m 附近时,亚临界水中产生超声空化现象需要的阈值声强 I_B 较大,

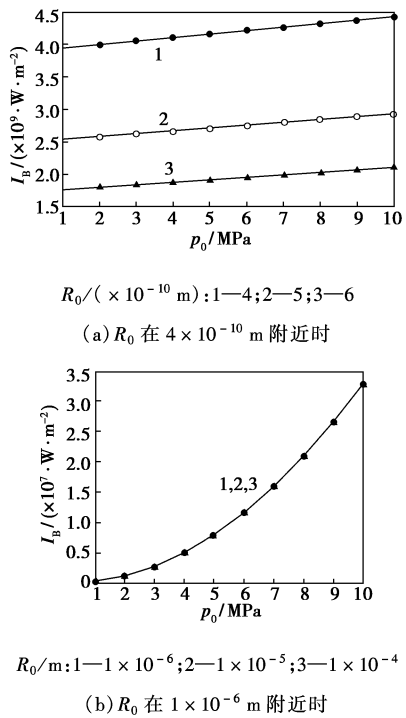


图3 亚临界水中阈值声强随流体压力的变化

空化困难,空化泡的初始半径对超声阈值声强 I_B 影响较大,而且不是均匀变化,空化泡的初始半径越大越容易产生超声空化;从图3(b)中可以看出, R_0 在 1×10^{-6} m 附近时,亚临界水中产生超声空化现象需要的阈值声强 I_B 较小,空化相对容易,空化泡的初始半径对亚临界水中产生空化现象的影响不大。

2.3 超声空化阈随亚临界水温度变化规律

如果亚临界水的压力 p_0 取 5 MPa,随亚临界水的温度不断增加,这时声速 c 、密度 ρ 、表面张力 σ

表2 亚临界水的声速、密度、表面张力和泡内蒸汽压力与温度对应值

$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$c/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	p_v/MPa
80	973.97	1564.1	0.062673	0.047414
90	967.54	1560.5	0.060816	0.070182
100	960.63	1553.6	0.058912	0.10142
110	953.28	1543.7	0.056962	0.14338
120	945.49	1531.1	0.054968	0.19867
130	937.28	1515.8	0.052932	0.27028
140	928.63	1498.1	0.050856	0.36154
150	919.56	1478.0	0.048741	0.47616
160	910.05	1455.7	0.046591	0.61823
170	900.08	1431.2	0.044406	0.79219
180	889.65	1404.5	0.042190	1.00280
190	878.72	1375.6	0.039945	1.25520
200	867.26	1344.5	0.037675	1.55490

注:表中的数据参考文献[12]; $p_0 = 5$ MPa。

和泡内蒸汽压力 p_v 与之对应值见表2,由式(2)计算阈值声强 I_B 随亚临界水的温度变化规律,当 R_0 在 4×10^{-10} m 附近时结果如图4(a)所示,当 R_0 在 1×10^{-6} m 附近时结果如图4(b)所示。

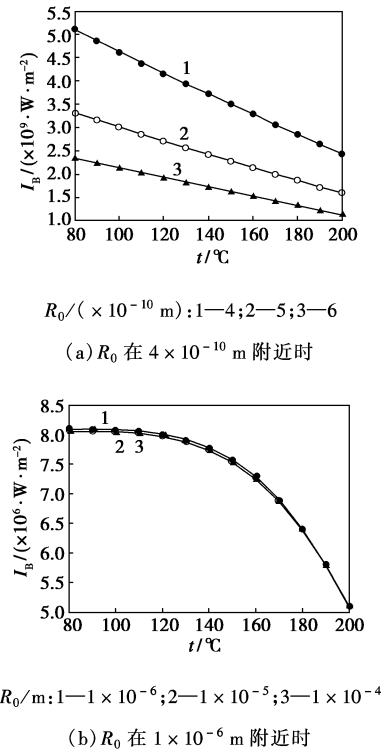


图4 亚临界水中阈值声强 I_B 随流体温度的变化

从图4中可以看出:在压力相同的条件下,亚临界水中超声阈值声强 I_B 随流体温度的增大而减少。也就是说,亚临界水中温度较高更容易产生空化。从图4(a)中可以看出, R_0 在 4×10^{-10} m 附近时,空化泡的初始半径对超声阈值声强 I_B 影响较大,从图4(b)中可以看出, R_0 在 1×10^{-6} m 附近时,空化泡的初始半径对亚临界水中产生空化现象的影响不大。

2.4 亚临界水中与常温水中空化阈值比较

亚临界水与常温水的物理参数如表3所示,通过式(1)和式(2)计算出它们的 p_B 和 I_B 值如表4所示。

表3 亚临界水与常温水参数值

	$p_0/$ MPa	$t/$ °C	$\rho/$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$c/$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\sigma/$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$p_v/$ MPa
亚临界水	5	120	945.49	1531.1	0.054968	0.19867
常温水	0.1013	20	988.21	1482.4	0.072735	0.0023408

注:表中的数据参考文献[12];亚临界水 $p_0 = 5$ MPa, $t = 120^\circ\text{C}$, 常温水 $t = 20^\circ\text{C}$ 。

表 4 亚临界水与常温水中 p_B 和 I_B 计算值

R_0/m	亚临界水		常温水	
	p_B/Pa	$I_B/W \cdot m^{-2}$	p_B/Pa	$I_B/W \cdot m^{-2}$
4×10^{-10}	1.0968×10^8	4.1546×10^9	1.4006×10^8	6.6954×10^9
1×10^{-6}	4.8077×10^6	7.9832×10^6	1.4215×10^5	6.8972×10^3

从表 4 中可以看出:当水为理想纯、空化泡初始半径 R_0 为 4×10^{-10} m 时,亚临界水中的空化阈值比常温水中的空化阈值要低,但前人测得水中的最大阈值声压为 2.03×10^7 Pa,说明理想纯的水无论亚临界状态还是常温状态均难以产生空化。如果水中存在微小空化泡核时,空化泡初始半径 R_0 为 1×10^{-6} m,超声空化现象容易出现,但亚临界水中的空化阈值比常温水中的空化阈值要高,如果使用输出功率 250 W 左右的超声波,则超声波的声功率 ≤ 250 W,这时要在亚临界水($p_0 = 5$ MPa, $t = 120^\circ\text{C}$)中得到 4.8077×10^6 Pa 的声压(或 7.9832×10^6 W/m² 的声强),才能在亚临界水中产生超声空化现象,则由 $I = W/S$ 得应该要求辐射面积 31.3 mm²。因此这时要产生空化,必须提高超声的功率或者选用合适的超声变幅杆(两端面积变换比值大)或某种声能聚焦方式,从而提高在亚临界水中的作用声强。

3 结论

本文根据亚临界水萃取系统和超声波装置的特点,设计了超声强化亚临界水萃取装置,利用该装置可以进行物料极性成分的静态和动态萃取,具有比亚临界水萃取更大的优势,整套装置结构简单、使用方便、自动化程度高。

在温度相同的条件下,亚临界水中超声阈值声强 I_B 随流体压力的增大而增大。在压力相同的条件下,亚临界水中超声阈值声强 I_B 随流体温度的增

大而减少。也就是说,亚临界水中压力较低、温度较高更容易产生空化。但理想纯水无论亚临界状态还是常温状态均难以产生空化,在亚临界水中能否产生空化现象主要取决于是否存在空化泡。

参考文献

- [1] 吕秀阳,何龙,郑赞胜,等.近临界水中的绿色化工过程[J].化工进展,2003,22(4):477-480.
- [2] 陈■,田景奎,程翼宇.中草药挥发油提取新技术:亚临界水萃取[J].化学工程,2006,34(8):59-62.
- [3] 郭娟,丘泰球,杨日福,等.亚临界水萃取技术在天然产物提取中的研究进展[J].现代化工,2007,27(12):19-24.
- [4] 吴仁铭.亚临界水萃取在分析化学中的应用[J].化学进展,2002,14(1):32-36.
- [5] 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.
- [6] Riera E, Golas Y, Blanco A, et al. Mass transfer enhancement in supercritical extraction by means of power ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004(11):241-244.
- [7] Eikani M H, Golmohammad F, Rowshanzamir S. Subcritical water extraction of essential oils from coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.) [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80:735-740.
- [8] Yang Yu, Kayan B, Bozer N, et al. Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1152(1/2):263-264.
- [9] Hartonen K, Inkala K, Kangas M, et al. Extraction of polychlorinated biphenyls with water under subcritical conditions[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 785(1/2):219-226.
- [10] Rodriguez-Meizoso I, Marin F R, Herrero M, et al. Subcritical water extraction of nutraceuticals with antioxidant activity from oregano: Chemical and functional characterization[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41:1560-1565.
- [11] 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.
- [12] National Institute of Standards and Technology. Thermophysical properties of fluid systems[J/OL]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn.。(本刊编辑部)