单频超声和双频复合超声的空化效应实验研究

贲永光[1]，丘泰球[2]，李 康[1]，李坤平[1]，孔繁晟[1]
(1. 广东药学院药科学院，广州 510006；2. 华南理工大学轻工与食品学院，广州 510640)

摘要：从超声电功率、超声作用时间和溶液温度来研究超声的空化效应，采用碘化钾溶液中碘的释放量来测定超声的空化产额，研究结果表明：在相同的电功率输入情况下，双频复合超声(25kHz/40kHz)释放碘的量远大于单频 25kHz 超声和单频 40kHz 超声释放的碘的量，双频复合超声的空化产额高于单频超声。

关键词：单频超声；双频复合超声；空化效应；空化产额
中图分类号：TQ460.2 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-3630(2009)-03-0257-04
DOI 编码：10.3969/j.issn1000-3630.2009.03.013

Experimental research on cavitation effects of single-frequency ultrasound and dual-frequency ultrasound

BI Yong-guang[1], QIU Tai-qiu[2], LI kang[1], LI Kun-ping[1], KONG Fan-sheng[1]
(1. *College of Pharmacy*, *Guangdong Pharmaceutical University*, *Guangzhou* 510006, *Guangdong*, *China*;
2. *College of Light Chemistry and Food Science*, *South China University.of technology*, *Guangzhou* 510640, *Guangdong*, *China*)

Abstract: Ultrasound cavitation effects have been studied by changing ultrasound power and ultrasound action time and solution temperature. And the iodine released from potassium iodide is used to determine the cavitation yield of 25kHz / 40kHz dual-frequency ultrasound, 40kHz ultrasound and 25kHz ultrasound. The results show: in the case of same ultrasound power input, the iodine content, i.e. the cavitation yield, of 25kHz/40kHz dual-frequency ultrasound is more than that of 40kHz ultrasound or 25kHz ultrasound.

Keywords: altrasound; cavitation bubbles; dynamical model

1 引 言

空化效应(Cavitation Effect)是超声波提取的主动力，是液体中气泡在超声波场作用下所发生的一系列动力学过程。当足够强度的超声波通过液体时，如果声波负压半周期的声压幅值超过液体内部的静压强，存在于液体中的微小气泡(称作空腔或空化核)就会迅速增大，而在相继而来的声波正压相中，气泡会突然绝热压缩，当压缩时，空腔的尺寸变小，同时它所产生的巨大压力可能会使空腔完全消失，即可能使它们完全闭合。闭合之前的瞬间空腔及其周围微小的空间内出现热点，形成高温高压区(压力可达几百兆帕，温度超过 5000℃)，并伴有强大的冲击波和时速达 400km 的射流[1,2]。在空腔完全闭合的瞬间，由于出现这种极端的物理环境，致使中草药药材的细胞在溶剂中瞬时产生的空化泡崩溃而破裂，以便溶剂渗透到细胞内部，而使细胞中的化学成分溶于溶剂之中，加强了胞内物质的释放、扩散及溶解。

现有的文献报道中，绝大多数采用单频辐照方式。有关双频复合超声辐照的声化学反应规律的基础研究则是近年来的事，因其显著地增加空化事件，减少驻波所造成的死角，提高声化学产额，已引起国际上不少研究单位的浓厚兴趣[3,4]。Manickam Sivakumar 等[5]采用双频系统研究对硝基苯酚降解的动力学，Prashant A.等[6]用物理模型计算双频系统中空化泡的最大半径及气泡崩溃时间，结果表明：双频复合超声产生更大崩溃压力，获更高的声化学产率。冯若等[7]首次将 28kHz 与 0.87MHz 超声组合成双频，并用电化学法与碘释放法对该辐照系统的声化学效应进行了实验研究，结果发现，该辐照系统给出的声化学产额远远超出两个单独辐照产额之和。本文通过测定声化学产额对单频超声和双频复合超声的空化效应作对比研究，旨在探索单频超声和双频复合超声空化效应的规律，为超声提取天然药物有效成分提供新的思路。

收稿日期：2008-04-04；**修回日期**：2008-08-03
基金项目：国家“十五”科技攻关计划重大项目(2004BA721A39)，广州市科技计划项目(2005Z3-E5071)
作者简介：贲永光(1976-)，男，广西宜州人，博士，讲师，研究方向为天然产物声化学和制药工程技术。
通讯作者：贲永光，E-mail: biyongguang2002@163.com

2 实验装置和方法

2.1 实验装置

超声波清洗槽(槽式超声，40kHz，功率可调)；探头式超声波处理机(25kHz，功率可调)；双频声化学反应器(自制，见图 1，图中 1-探头式超声；2-槽式超声；3-循环水进口；4-循环水出口；5-玻璃反应容器；6-超声波发生器)；本文双频复合超声装置为探头式超声与槽式超声组合而成，25kHz 和 40kHz 超声同时开启并作用于提取对象，也就是双频复合超声。

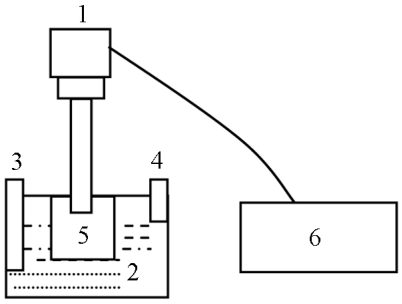


图 1 双频复合超声提取试验装置

Fig.1 Experimental equipment for dual-freuuency ultrasound extraction

2.2 实验方法

声化学产额反映的是溶液体系内声空化事件所导致的声化学反应数量的一个指标，本文选择了碘释放法来对双频复合超声处理装置的声化学产额进行衡量。碘释放法：含一定溶解空气的碘化钾溶液经超声辐照后，碘离子会形成碘分子析出。如在溶液中加入少量四氯化碳，其效果更佳。如在溶液中加入少量淀粉，则碘遇到淀粉呈蓝色，再采用硫代硫酸钠溶液滴定，当滴定完成时，溶液恢复为无色。这样由 $Na_2S_2O_3$ 的滴定消耗量即可确定 I_2 的释放量，并把它视为声化学反应的产额[8,9]。对释放出的碘分子除了使用滴定法测定以外，还可使用紫外分光光度法，通过测紫外吸收度来衡量游离碘的多少，本实验采用紫外分光光度计来检测碘(波长为 354nm)的吸光度，通过测定反应释放的 I_2 量来考察超声空化效应的强弱。

3 结果与讨论

3.1 超声电功率对空化效应的影响

3.1.1 双频复合超声和双频组合超声的空化效应对比

讨论双频复合超声不同的作用方式，考察双频复合超声总功率为 100W(40kHz 超声功率为 50W，25kHz 超声功率为 50W)、200W(40kHz 超声功率为 100W，25kHz 超声功率为 100W)、和 250W(40kHz 超声功率为 100W，25kHz 超声功率为 150W)。

其它参数：时间 40min，温度：30℃，0.2mol/L 的 KI 溶液，取样 100ml，25kHz 和 40kHz 的双频复合超声：25kHz 超声和 40kHz 超声同时开 40min。25kHz 和 40kHz 组合的双频复合超声：先开 25kHz 超声 40min，然后再开 40kHz 超声 40min。图 2 为双频复合超声不同作用方式的空化效应。

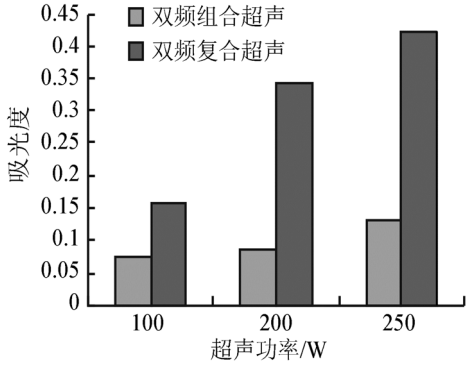


图 2 双频复合超声不同作用方式的空化效应

Fig.2 Effects of ultrasound operation modes on cavitation

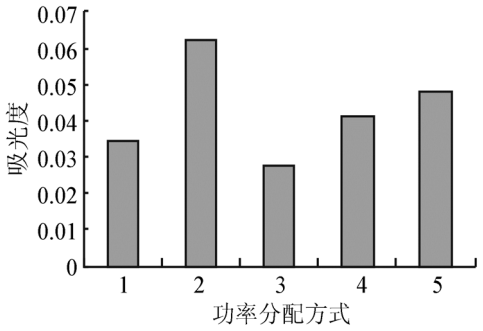
从图 2 可以看出，当超声总功率为 100W 时，双频组合超声对应的碘的吸光度为 0.075，双频复合超声对应的碘的吸光度为 0.158，当超声总功率为 250W 时，双频复合超声对应的碘的吸光度远远高于双频组合超声对应的碘的吸光度。双频复合超声相比于双频组合超声来说，双频复合超声可以提高碘化钾溶液中碘离子的释放率。产生这种现象的主要原因有两点：其一是因为双频组合超声实际上是单频超声，跟单频超声不同的就是因为双频组合超声对溶液进行两次单频超声辐照。其二是因为双频复合超声是利用两束超声同时在溶液中传播，(1)可以增大振动振幅，增大传质表面积；(2)双频复合超声的最大空化泡大于双频组合超声的最大空化泡，产生更强烈的崩溃。在单位时间里，双频复合超声产生的空化崩溃次数多于单频超声，可以增加溶液中空化泡的数量。所以双频复合超声具有协同作用，而且双频组合超声需要的时间是双频复合超声的 2 倍。

3.1.2 超声总功率为 100W 单频超声和双频复合超声对空化效应的影响

实验设置的参数如下：

25kHz＋40kHz 双频复合超声总功率为 100W。

0.2mol/L 的 KI 溶液，取样 100mL，温度 30℃，时间为 20min。图 3 为双频复合超声功率分配对空化



1-100W(25kHz); 2-50W(40kHz),50W(25kHz);
3-100W(40kHz); 4-70W(40kHz),30W(25kHz);
5-20W(40kHz),80W(25kHz)

图 3　双频复合超声功率分配对空化效应的影响

Fig.3　Effects of dual-frequency ultrasonic power distributions on cavitation

效应的影响

由图 3 所示，在给定的超声总功率 100W 的情况下，第二种情况即 40kHz 超声功率为 50W、25kHz 超声功率为 50W 复合的双频复合超声空化效果最好，高于其它功率组合。而且双频复合超声的三种组合均高于第一种和第三种的单频，这就说明，双频复合超声的空化效应比单频超声的空化效应要好，双频因为在溶液中有两个不同频率的超声同时传播时，其中一束超声产生的空化泡内爆所生成的新空化核既可供超声束的自身再空化，又可为另一束超声提供新的空化核。该效应进一步提高了溶液的传质，同时增强了超声作用的均匀性，另一方面，双频复合辐照增强介质的机械扰动，有助于更多的空气经液体表面进入液体而导致空化核增加。

3.2　超声作用时间对空化效应的影响

实验设置的参数如下：

40kHz 超声功率为 100W，25kHz 超声功率为 100W；双频复合超声：40kHz 超声(40W)，25kHz 超声(60W)；0.2M 的 KI 溶液 100mL，温度 30℃。

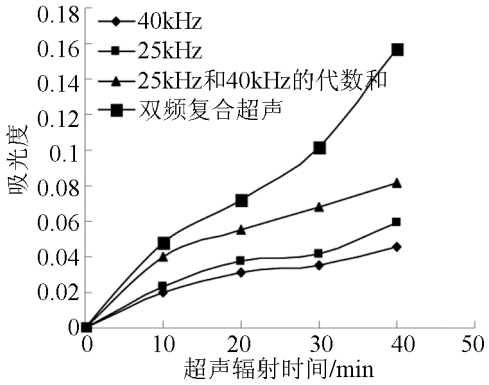


图 4　碘化钾溶液中碘释放量的曲线图

Fig.4　Iodine content released from KI solution vs. ultrasound operation time

图 4 为碘化钾溶液中碘释放量的曲线图。

由图 4 可知，超声辐射时间在 2min~40min 之间，对于单频超声和双频复合超声来说，其空化效应随时间的延长而碘的释放量有所增加。单频超声 40kHz 和 25kHz 的输入功率是一致的，而声强有很大的不同，因为 25kHz 探头式超声的变幅杆末端面积较小，而 40kHz 超声的发射面积偏大，所以 25kHz 超声的发射声强大于 40kHz 的发射声强，假设超声电功率全部转化为超声能量，则 25kHz 超声的声强大约是 40kHz 的声强的 400 倍。实验结果表明：40kHz 超声的空化效应略低于 25kHz 超声的空化效应。所以，探头式超声的能量损失大于槽式超声的能量损失。超声在时间为 30min 时，双频复合超声释放的碘是 40kHz 单频超声的 2.9 倍，25kHz 单频超声的 1.5 倍。在相同的时间和能量输入情况下，双频复合超声的空化产额高于两个单频超声空化产额的代数和。

3.3　溶液温度对空化效应的影响

本实验设置的参数如下：40kHz 超声电功率为 100W；25kHz 超声电功率为 100W；双频复合超声：40kHz 超声(50W)，25kHz 超声(50W)；0.2M 的 KI 溶液 100mL，时间 20min。图 5 为溶液温度对空化效应的影响。

由图 5 可以看出，不管是单频超声还是双频复合超声，其空化效应都随温度的上升而空化效应下降，一般来说，温度升高，溶液的表面张力系数及粘滞系数下降，有利于空化泡的产生，但是另一方面，温度升高会使溶液的蒸汽压急剧上升，这将使空化泡里有更多的蒸汽含量，富含蒸汽的空化泡产生的最高温度和最大压力下降，或者说空化崩溃时其空化强度下降。还有，温度升高，溶液中连续地脱气，这样减少了空化的气体空化核。在 30℃~40℃阶段，下降速度最快，在 40℃~50℃阶段，下降较平缓，在 50℃以后，双频复合超声产生的空化效应

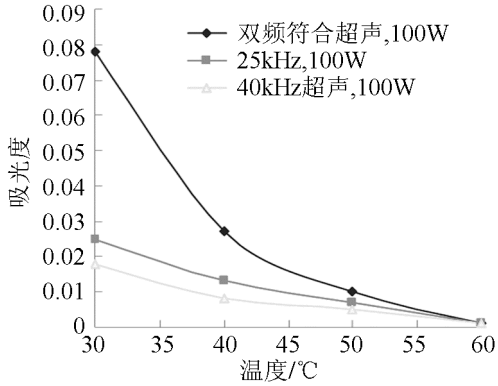


图 5　溶液温度对空化效应的影响

Fig.5　Effect of solution temperature on cavitation

和单频超声的空化效应差不多，都几乎接近 0。即在 60℃时，因为空化效应极大地减弱，双频复合超声和单频超声都不能增大碘化钾溶液中碘的释放量。在高温时应用超声强化溶剂提取植物药有效成分的时候，往往是利用超声的机械搅拌作用和热作用，而非空化作用。所以，如果要利用超声的空化作用，不宜在较高的温度下操作。

4 结 论

采用碘化钾溶液中钾的释放来考察超声的空化产额，因为碘化钾中碘离子在超声空化的作用下变成碘单质，测定碘的含量，就可知超声空化效应的强弱。在同样的输入功率和条件下，双频复合超声的空化产额远高于单频超声的空化产额。而且随溶液温度的升高，空化产额接近零。如果要获得更好的空化效应，应在较低的温度下进行实验(如室温)。

参 考 文 献

[1] Swamy K. M., Narayana K. L., Vibhuti N. Misra. Bioleaching with ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, **12**(4): 301-306.

[2] Hemwimol S, Pavasant P, Shotipruk A. Ultrasound assisted extraction of anthraquinones from roots of Morindacitrifolia[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, **5**(13): 543-548.

[3] 曾荣华，丘泰球. 双频超声空化效应强化提取中药有效成分的实验研究[J]. 声学技术, 2005, **24**(4): 219-222.
ZENG Ronghua, QIU Taiqiu. Increasing extraction of traditional Chinese medicine with cavitation using dual-frequency ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2005, **24**(4): 219-222.

[4] 贲永光，丘泰球. 双频超声强化从海金沙中提取黄酮的实验研究[J]. 声学技术, 2006, **25**(3): 209-213.
BI Yongguang, QIU Taiqiu. Extracting flavone from lygodium japonicium (Thunb.) Sw. assisted by bifrequency ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2006, **25**(3): 209-213.

[5] Manickam Sivakumar, Prashant A. Tatake, Aniruddha B. Pandit. Kinetics of p-nitrophenol degradation:effect of reaction conditions and cavitational parameters for a multiple frequency system[J]. Chemical Engineering Journal. 2002, **85**: 327-338.

[6] Prashant A. Tatake, Aniruddha B. Pandit. Modelling and experimental investigation into cavity dynamics and cavitational yield: influence of dual frequency ultrasound sources[J]. Chemical Engineering Science, 2002, **57**: 4987-4995.

[7] 冯若，朱昌平，赵逸云，等.双频正交辐照的声化学效应研究[J]. 科学通报, 1997, **42**(9): 925-928.
FENG Ruo, ZHU Changping, ZHAO Yiyun, et al. Study on bifrequency irradiation for high sonochemical field[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, **42**(9): 925-928.

[8] Parag R. Gogate, Anne Marie Wilhelm, Aniruddha B. Pandit. Some aspects of the design of sonochemical reactor[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, **10**: 325-330.

[9] Parag R. Gogate, Irfan Z. Shirgaonkar, M. et al. Cavitation reactors: Efficiency assessment using a model reaction[J]. AICHe Journal, 2001, **47**(11): 2526-2538.