

基于微纳米气泡强化的槽式超声反应器 制备纳米乳液

张宗波, 饶云龙, 周广岩

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266555)

摘要:为开发工业制备纳米乳液新技术,通过仿真实验分析在槽式超声反应器中引入微纳米气泡对声场强度和分布的影响。以花生油为油相,吐温80和司盘80为乳化剂,在乳化过程中采用基于微纳米气泡强化的槽式超声反应器制备纳米乳液。利用正交实验探索了超声时间、进气量、复合乳化剂添加量对纳米乳液平均粒径与多分散指数的影响,并优化了纳米乳液制备条件。结果表明:加入适量微纳米气泡会提高声场强度和分布均匀性;制备纳米乳液的最优条件为超声时间12 min、进气量150 mL/min、复合乳化剂添加量3% (以水的体积计),在此条件下乳液平均粒径为190.9 nm,多分散指数为0.178,较未加入微纳米气泡所制备乳液的平均粒径减小73.3%,且表现出更好的动力学稳定性。该方法制备的纳米乳液平均粒径和多分散指数均较小,且具有快速、体量大、成本低的生产优势。

关键词:超声乳化;纳米乳液;微纳米气泡

中图分类号: O648.23; TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2022)11-0098-06

Preparation of nanoemulsion in trough ultrasonic reactor based on micro - nano bubble strengthening

ZHANG Zongbo, RAO Yunlong, ZHOU Guangyan

(College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum,
Qingdao 266555, Shandong, China)

Abstract: In order to develop new technologies for industrial preparation of nanoemulsion, the effects of introducing micro - nano bubbles in the trough ultrasonic reactor on the intensity and distribution of the sound field were analyzed through simulation experiment. With peanut oil as oil phase, Tween 80 and Span 80 as emulsifiers, and nanoemulsion was prepared in trough ultrasonic reactor based on micro - nano bubble strengthening in the emulsification process. The effects of ultrasonic time, air intake, dosage of compound emulsifier on the average particle size and polydispersity index of nanoemulsion were investigated by orthogonal experiment, and the preparation conditions of nanoemulsion were optimized. The results showed that adding an appropriate amount of micro - nano bubbles could improve the sound field intensity and uniformity of distribution. The optimal conditions for preparation of nanoemulsion were obtained as follows: ultrasonic time 12 min, air intake 150 mL/min, dosage of compound emulsifier 3%

(based on the water volume). Under these conditions, the average particle size of the nanoemulsion was 190.9 nm, and the polydispersity index was 0.178. The average particle size of the nanoemulsion was reduced by 73.3% than that without micro - nano bubble, and showed better dynamic stability. The average particle size and polydispersity index of the

收稿日期:2021-09-02;修回日期:2022-06-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51205414);山东省重点研发计划项目(2018GGX103034);山东省本科高校教学改革研究项目重点资助项目(Z2021287);中国石油大学(华东)课程建设与教学方法改革类项目(KC-202021, KC-202020)

作者简介:张宗波(1982),男,副教授,博士,研究方向为微纳米加工于功率超声场(E-mail) zzb001_0@163.com.

nanoemulsion prepared by this method are small, and the method has advantages of rapid preparation, large volume, and low cost.

Key words: phacoemulsification; nanoemulsion; micro – nano bubble

纳米乳液是乳液粒径在 20 ~ 200 nm 之间的胶体分散体^[1],其在制药、石油和食品工业等领域具有广泛应用^[2-3]。在食品工业方面,纳米乳液可作为不溶于水、易挥发物质的保护系统^[4]。为了生产均匀、稳定的乳液或纳米乳液,目前已开发出不同的方法,如相变法、高速均质化法、高压均质化法和超声乳化法^[5]。超声乳化法是一种利用超声空化现象制备纳米乳液的技术^[2],由于具有能耗低,乳液粒径小、均匀等优点^[6-7],而成为制备纳米乳液的研究热点^[3]。目前常见的超声乳化设备为 Horn 式超声反应器与槽式超声反应器。Horn 式超声反应器能大幅降低乳液平均粒径,缺点是只适用于小型试验台,不适合纳米乳液的工业化生产^[3]。槽式超声反应器虽然能提供更均匀的声场与较大的乳液产量,但其声场强度较弱,空化效应不明显,难以制备较小粒径的纳米乳液^[8-9]。

本文提出了一种通过在槽式超声反应器中引入微纳米气泡以强化空化效应,提高声场均匀性的纳米乳液制备方法。通过仿真实验分析在槽式超声反应器中引入微纳米气泡对空化场强度和分布的影响。以花生油为油相,吐温 80 和司盘 80 为乳化剂,采用基于微纳米气泡强化的槽式超声反应器制备纳米乳液,利用正交实验优化了纳米乳液制备条件,以期未来工业制备纳米乳液提供一种全新的生产思路与技术。

1 材料与方法

1.1 实验材料

一级压榨花生油,益海嘉里粮油有限公司。吐温 80,司盘 80,实验用水为纯净水。

槽式超声反应器(自研);ZJC – NM 微纳米气泡发生器,上海众净环保科技有限公司;79 – 1 磁力加热搅拌器,江苏金怡仪器科技有限公司;JA203H 电子天平,常州市幸运电子有限公司;TC4034 水听器,丹麦 RESON 公司;DS2202A 数字示波器,北京普源精电科技有限公司;ZEN3600 马尔文粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司;VHX – 5000 超景深三维显微系统,日本基恩士有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 槽式超声反应器的仿真分析

利用多物理场耦合软件 COMSOL 对反应器声

场进行模拟,使用“声学模块”中的“声 – 压电相互作用”模块进行分析,包含压力声学、固体力学和静电力学 3 个物理场,考虑静电力学、固体力学和压力声学多物理场效应的耦合作用,求解声学与结构力学之间的相互作用。分别构建无气泡、单气泡与多气泡时声场仿真模型。仿真模拟的气泡直径分布设置在 1 ~ 50 μm 之间。

1.2.2 槽式超声反应器声场的能量测量

如图 1 所示,搭建水下声场自动测量系统。如图 2 所示控制测量点运移轨迹,设定水槽底部左下角为运动原点,将要测量的反应器区域垂直于 Z 轴间隔 6 mm 分成 13 层,每层设置 195 个采样点。每个采样点采样时间为 1 ms,当前层采集完后进入下一层继续采集,直至所有层采集结束。

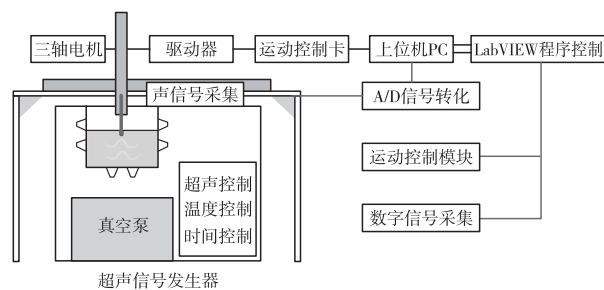


图 1 声场自动测量平台示意图

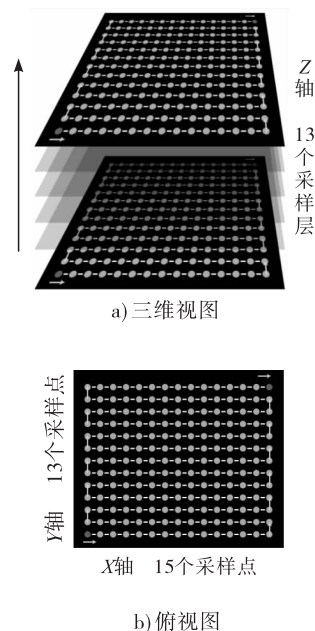


图 2 水听器运动路径示意图

1.2.3 微纳米气泡强化超声纳米乳液的制备

在室温条件下,选用花生油为油相,吐温 80、司盘 80 为乳化剂制备纳米乳液。按质量比为 17:8 将吐温 80 与司盘 80 混合,用磁力搅拌器以 500 r/min 搅拌 1 min,形成复合乳化剂。将一定量的复合乳化剂和添加量 1% (以水体积计)的花生油加入到一定量水中,用磁力搅拌器以 700 r/min 搅拌 5 min 形成粗乳液。将粗乳液置于槽式超声反应器中,并且将微纳米气泡发生器与槽式超声反应器串联,设置一定进气量,在超声功率 400 W 下超声一定时间进行乳化,过程中用冰水浴降温,得到纳米乳液。

对照组为不采用微纳米气泡发生器,仅通过槽式超声反应器在上述同等条件下对粗乳液进一步乳化得到纳米乳液。

1.2.4 纳米乳液平均粒径与多分散指数测定

将纳米乳液稀释 100 倍,利用 ZEN3600 马尔文粒度分析仪采用动态光散射在 25 °C 下测量纳米乳液的平均粒径和多分散指数,每次测量 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 多气泡声场仿真分析

根据 1.2.1 基本条件,建立反应器含气量分别为 0.002 3%、0.004 6%、0.006 9%、0.009 2%、0.011 5% (含气泡个数分别为 200、400、600、800、1 000)的多气泡声场仿真模型,并添加无气泡声场仿真模型进行对照。设置频率为 28 000 Hz 进行频域分析,提取各声场对应的 XOZ 平面声压,结果如图 3 所示。不同含气量对应声压分布图如图 4 所示。

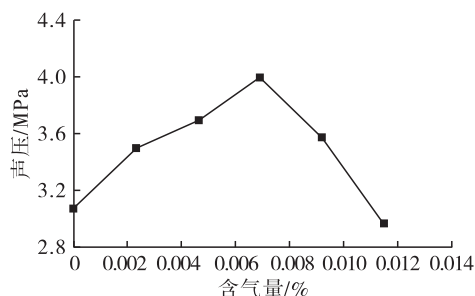


图 3 声压随含气量变化

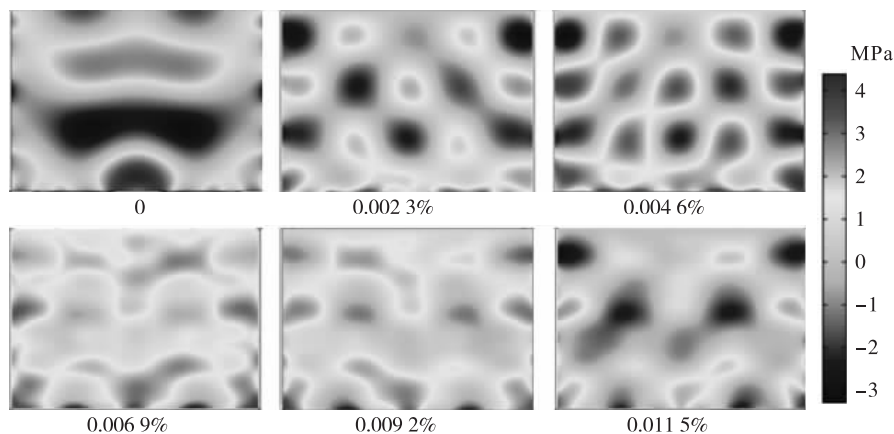


图 4 不同含气量对应声压分布图

由于仿真模拟采用稳态分析,高压区和低压区是周期性出现的,图 4 中深色区域代表超声强度高的区域,浅色区域可看成低压区域。

由图 3 和图 4 可知:当含气量为 0 (无气泡)时,声压呈带状分布,高压区与低压区分布非常不均匀,这说明反应器在没有气泡存在时声场分布很不均匀,使反应器整体效率降低,超声能量浪费;随着含气量的增加,声压呈逐步上升趋势,在含气量为 0.006 9% 时达到最大值,随后开始下降;含气量为 0.009 2% 时声场的声压较最高值略有降低,但此时声压高压区分布最广,声场均匀性最好。当反应器中含气量小于 0.009 2% 时,由于气泡对声场的作用以散射为主,气泡在反应器中随机分布,充满整个反

应器声场,声场高压区集中于反应器底部,越靠近换能器附近越强。当含气量大于 0.009 2% 时,气泡对声场的耗散作用开始明显,声压开始下降,当含气量为 0.011 5% 时,声场声压已经低于无气泡时的声压,这说明反应器中含有过量的气泡时,气泡对声波的衰减作用增强,超声能量过多耗散,降低了声场的强度和分布均匀性。

2.2 槽式超声反应器声场均能及均匀性分析

2.2.1 声场均能

根据 1.2.2 基本条件,在反应器中加入气泡,进气量分别为 0、50、100、150、200 mL/min 时测定反应器内声场均能,结果如图 5 所示。

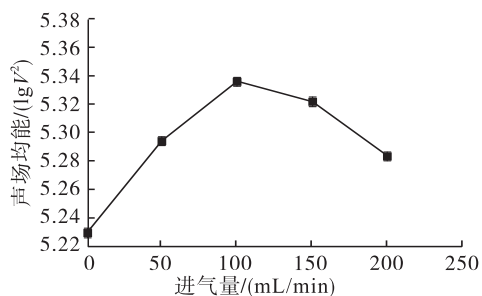


图5 声场均能随进气量变化

由图5可知,相较无气泡时,加入气泡使声场均能有了明显提高。在进气量为0~100 mL/min内,声场均能随进气量的增加而增加,在进气量为100 mL/min时声场均能达到最大值,进气量继续增加

到200 mL/min时,声场均能呈下降趋势,但仍然高于进气量为0时的声场均能。说明加入更多气泡后,声场均能整体提高,一方面因加入更多微纳米气泡充当了空化核,加强了声场空化效应,另一方面因声波在气液交界面发生散射,使声场内产生的散射声压相互叠加,一定程度上弥补了声衰减,提高了反应器内的声场强度。

2.2.2 声场均匀性

根据1.2.2基本条件,绘制进气量分别为0、50、100、150、200 mL/min对应的反应器XOZ平面能量分布图,结果如图6所示。

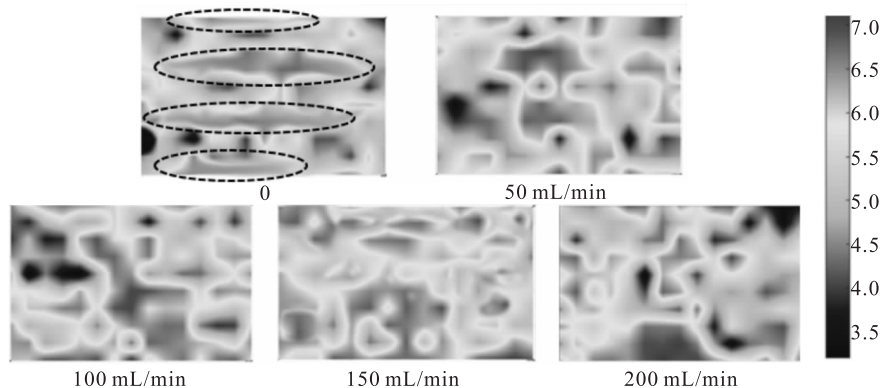


图6 不同进气量对应反应器XOZ平面截面能量分布图

由图6可知,当进气量为0时,高能量区域呈带状分布,声场能量分布不均匀。加入气泡后,由于形成混响场,带状分布被打乱,声场的均匀性提高;在进气量为50、100 mL/min时,能量分布范围逐渐扩大,但在边角区域能量依旧较低;当进气量为150 mL/min时,高能量带进一步扩散,整个平面内的能量分布较均匀且边角差异化较低,此时声场能量分布最均匀;继续增加进气量至200 mL/min时,过量的气泡在一定程度上阻碍声波的传播,使能量集中于反应器底部,降低了声场的均匀性。因此,综合考虑引入气泡量对声场强度和分布的影响,使用人工引入微纳米气泡强化声场时,进气量在50~150 mL/min之间才能起到较好的声场强化效果。

2.3 超声乳化和微纳米气泡强化超声乳化效果分析

根据1.2.3基本条件,在复合乳化剂添加量3% (以水的体积计)、进气量150 mL/min条件下制备纳米乳液,测定纳米乳液平均粒径及多分散指数。超声乳化和微纳米气泡强化超声乳化效果对比见图7。

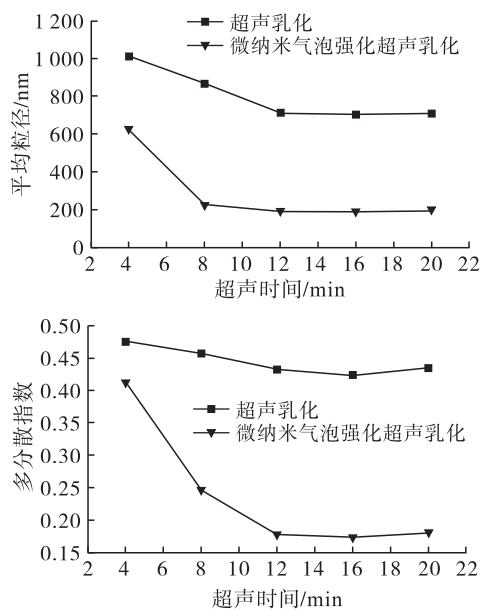


图7 超声乳化和微纳米气泡强化超声乳化效果对比

由图7可知,微纳米气泡强化超声乳化得到的乳液平均粒径和多分散指数均小于超声乳化的,说明微纳米气泡强化超声乳化效果优于超声乳化。这是因为加入的微纳米气泡作为新的空化核,增加了反应器中的初始气核,提升了声场空化效应;并且加入微纳米气泡相当于引入了异质,使水分子之间相

互作用力减小,空化阈值减小,从而超声空化更容易发生;微纳米气泡分布于连续相水膜中,增加了油滴间的距离,进而降低了油滴间的范德华力,使油滴更容易被超声空化产生的剪切力破碎。由此可知,在超声乳化制备纳米乳液的过程中,通入适量微纳米气泡,可大大降低所制备乳液平均粒径与多分散指数,不仅增强了超声乳化效果,还提高了纳米乳液的稳定性。

2.4 纳米乳液的制备工艺优化

在上述实验基础上,以复合乳化剂添加量(A)、超声时间(B)、进气量(C)为考察因素,乳液平均粒径和多分散指数为指标,采用三因素三水平正交实验,优化微纳米气泡强化超声乳化制备纳米乳液的工艺条件。正交实验因素水平见表1,正交实验设计及结果见表2。

表1 正交实验因素水平

水平	复合乳化剂 添加量/%	超声时间/ min	进气量/ (mL/min)
1	1	4	50
2	3	8	100
3	5	12	150

表2 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	平均粒径/nm	多分散指数
1	1	1	1	531.6	0.396
2	1	2	2	324.3	0.304
3	1	3	3	243.2	0.268
4	2	1	2	628.9	0.413
5	2	2	3	223.6	0.247
6	2	3	1	196.5	0.211
7	3	1	3	409.9	0.323
8	3	2	1	514.9	0.376
9	3	3	2	274.2	0.271

平均粒径

k_1	366.4	523.5	414.3
k_2	349.7	354.3	409.1
k_3	399.7	238.0	292.2
R	50.0	285.5	122.1

多分散指数

k_1	0.323	0.377	0.328
k_2	0.290	0.309	0.329
k_3	0.323	0.250	0.279
R	0.033	0.127	0.050

由表2可知:超声时间对乳液平均粒径和多分

散指数影响最大,超声时间越长乳液平均粒径和多分散指数越小;其次是进气量,进气量越大乳液平均粒径和多分散指数越小,乳化效果越好;最后是复合乳化剂添加量,复合乳化剂添加量为3%时乳液平均粒径和多分散指数最小。随着复合乳化剂添加量增加(由1%增加至3%),乳液平均粒径和多分散指数减小,这是由于表面活性剂界面面积的增加和界面张力的降低,乳化所需要的剪切力减小,油滴更容易被破碎。随着复合乳化剂添加量继续增加(由3%增加到5%),乳液平均粒径和多分散指数增大,这是因为过多的复合乳化剂会导致奥斯特瓦尔德熟化现象^[10],使油滴颗粒聚集,从而使乳液平均粒径和多分散指数增大。根据实验结果得到最优因素水平组合为 $A_2B_3C_3$,即复合乳化剂添加量3%、超声时间12 min、进气量150 mL/min,经过验证实验,在此条件下乳液平均粒径为190.9 nm,多分散指数为0.178,较未加入微纳米气泡所制备乳液的平均粒径减小73.3%,且表现出更好的动力学稳定性。

3 结论

本文通过引入微纳米气泡强化超声反应器声场制备纳米乳液。采用数值模拟和实验探究相结合的方法,探究了含气量对槽式超声反应器内声场强度和分布的影响规律;以花生油为油相,探究了微纳米气泡强化超声乳化制备花生油纳米乳液的最佳工艺条件。结果表明:加入适量的微纳米气泡可以提高声场强度和分布均匀性;超声时间对降低乳液粒径和多分散指数影响最大,其次是进气量,最后是复合乳化剂添加量;适当延长超声时间,增加进气量与复合乳化剂添加量都能使乳液油滴平均粒径和多分散指数减小;在花生油添加量1%、复合乳化剂添加量3%、超声时间12 min、进气量150 mL/min条件下,乳液平均粒径为190.9 nm,多分散指数为0.178。

该方法制备的纳米乳液平均粒径和多分散指数均较小,且具有快速、体量大、成本低的生产优势,在工业应用上具有独特价值,为未来工业制备纳米乳液提供了一种全新的生产思路与技术。

参考文献:

- [1] LEONG T S H, WOOSTER T J, KENTISH S E, et al. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification [J]. *Ultrason Sonochem*, 2009, 16(6): 721-727.
- [2] PERDIH S T, ZUPANC M, DULAR M. Revision of the mechanisms behind oil-water (O/W) emulsion preparation by ultrasound and cavitation [J]. *Ultrason Sonochem*, 2019, 51(2): 298-304.

(下转第142页)

- [J]. 西部林业科学, 2019, 48(3): 141 - 147.
- [7] 董润良. 云南核桃优良品种资源[J]. 作物品种资源, 1990(2): 43 - 44.
- [8] 董静, 张雨, 冯倩, 等. 云南3个良种核桃的种实特征与品质评价[J]. 经济林研究, 2010, 28(4): 79 - 82.
- [9] 邓泽元. 我国食用调和油存在的问题和对策探讨[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 1 - 12.
- [10] 苏为耿, 蒲成伟, 阚欢, 等. 云南6种核桃栽培品种果实特性与营养成分分析[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(4): 68 - 71.
- [11] 肖良俊, 张雨, 吴涛, 等. 云南紫仁核桃脂肪酸含量及营养评价[J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 94 - 97.
- [12] 耿树香, 韩明珠, 宁德鲁, 等. 云南不同产地漾濞泡核桃品质综合评价分析[J]. 中国油脂, 2019, 44(5): 156 - 160.
- [13] 耿树香, 宁德鲁, 陈海云, 等. 云南主栽核桃品种功能成分综合评价[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2019, 43(2): 209 - 215.
- [14] 耿树香, 宁德鲁, 韩明珠, 等. 云南核桃主要栽培品种蛋白质及脂肪酸综合评价分析[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 116 - 120, 141.
- [15] 李瑞, 刘云, 阚欢, 等. 云南17种核桃仁主要营养成分测定及脂肪酸研究[J]. 包装工程, 2019, 40(7): 19 - 25.
- [16] 李彦玲, 邵志凌, 薛冰. 云南核桃油的特征指标及脂肪酸组成分析研究[J]. 粮油食品科技, 2012, 20(6): 30 - 32.
- [17] 李国和, 杨冬生, 胡庭兴. 四川省不同产地核桃脂肪酸含量的变化[J]. 林业科学, 2007, 43(5): 36 - 41.
- [18] 郑非. 大理州核桃产业现状及发展对策[J]. 林业调查规划, 2010, 35(4): 118 - 121.
- [19] YUAN X Y, SUN Y W, BAI X R, et al. Population structure, genetic diversity, and gene introgression of two closely related walnuts (*Juglans regia* and *J. sigillata*) in southwestern China revealed by EST - SSR markers [J/OL]. Forests, 2018, 9(10): 646 [2021 - 08 - 28]. <https://doi.org/10.3390/f9100646>.
- [20] SAVAGE G P, DUTTA P G, MCNEIL D L. Fatty acid and tocopherol contents and oxidative stability of walnut oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 1999, 76: 1059 - 1063.
- [21] 李加兴, 李忠海, 刘飞, 等. α -亚麻酸的生理功能及其富集纯化[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 172 - 177.
- [22] KIM K, NAM Y A, KIM H S, et al. *Alpha* - linolenic acid: nutraceutical, pharmacological and toxicological evaluation [J]. Food Chem Toxicol, 2014, 70: 163 - 178.
- [23] 吴俏瑾, 杜冰, 蔡尤林, 等. α -亚麻酸的生理功能及开发研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10): 386 - 390.
- [24] 李殿荣, 张耀文, 张文学, 等. 提高油菜亚麻酸含量, 增强菜籽油健康功能[J]. 农业科学, 2019, 9(11): 1026 - 1031.
-
- (上接第102页)
- [3] MODARRES - GHEISARI S M M, GAVAGSAZ - GHOACHANI R, MALAKI M, et al. Ultrasonic nano - emulsification: a review[J]. Ultrason Sonochem, 2019, 52(4): 88 - 105.
- [4] SIVAKUMAR M, TANG S Y, TAN K W. Cavitation technology: a greener processing technique for the generation of pharmaceutical nanoemulsions [J]. Ultrason Sonochem, 2014, 21(2): 2069 - 2083.
- [5] 周广岩. 微气泡强化超声场效应的数值模拟及其在纳米乳化中的应用[D]. 山东 青岛: 中国石油大学(华东), 2021.
- [6] AZMI N A N, ELGHARBAWY A A M, MOTLAGH S R, et al. Nanoemulsions: factory for food, pharmaceutical and cosmetics [J/OL]. Processes, 2019, 7(9): 617 [2021 - 09 - 02]. <https://doi.org/10.3390/pr7090617>.
- [7] CUCHEVAL A, CHOW R C. A study on the emulsification of oil by power ultrasound[J]. Ultrason Sonochem, 2008, 15(5): 916 - 920.
- [8] ZHANG Z L, WANG G Q, NIE Y, et al. Hydrodynamic cavitation as an efficient method for the formation of sub - 100 nm O/W emulsions with high stability [J]. Chin J Chem Eng, 2016, 24(3): 1477 - 1480.
- [9] RAMISETTY K A, PANDIT A B, GOGATE P R. Ultrasound assisted preparation of emulsion of coconut oil in water: understanding the effect of operating parameters and comparison of reactor designs [J]. Chem Eng Process, 2015, 88(6): 70 - 77.
- [10] 郝莉花, 陈复生, 殷丽君. 水酶法乳状液的稳定性及其破乳方法研究进展[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(3): 13 - 16.