

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Астраханский государственный университет»
(Астраханский государственный университет)

кафедра философии

РЕФЕРАТ

**для сдачи кандидатского экзамена
по истории и философии науки**

**на тему: «История изучения процессов взаимодействия света с СКФ
многофазными системами»**

Выполнил:
Гаврилов Сергей Алексеевич
Кафедра материаловедения и технологии сварки

Астрахань – 2020 г.

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 2 |
| История СКФ..... | 4 |
| Свойства веществ в сверхкритическом состоянии | 6 |
| Применение СКФ | 10 |
| Заключение | 19 |
| Литература | 20 |

Введение

Сверхкритические (СК) среды обладают рядом особых свойств и представляют интерес не только с точки зрения развития фундаментальных представлений о структуре и динамике вещества при температурах и давлениях, превышающих критические величины. Такие особенности сверхкритического состояния, как отсутствие поверхностного натяжения и малая вязкость при высокой плотности и возможности управления параметрами, делают сверхкритические флюиды (СКФ) перспективными технологическими средами для ряда приложений [1–5]. В настоящее время СКФ-технологические процессы экстрагирования, импрегнации и модификации материалов широко применяются. Однако сложилась парадоксальная ситуация, обусловленная отставанием в развитии методов диагностики СКФ-систем по сравнению с развитием сверхкритических флюидных технологий. Значительный интерес представляют акустические и оптические методы зондирования пространственно-неоднородных СКФ-систем в активной зоне сверхкритического реактора с высокими значениями температуры и давления. Применение акустических методов ограничивается сложным характером взаимодействия звука с подобными системами, затрудняющим интерпретацию их акустического отклика. Оптические методы диагностики достаточно чувствительны к структурным изменениям зондируемой среды на масштабах, меньших длины волны зондирующего излучения. С использованием оптического излучения может быть реализована многопараметрическая диагностика (одновременное определение структурных и физических характеристик дисперсных СКФ-систем). Определение нескольких параметров достигается применением различных подходов к формированию, регистрации и обработке оптического сигнала (например комбинацией спектрального и поляризметрического подходов). Несмотря на возможности оптических методов диагностики СКФ-систем практика их применения до настоящего времени ограничивалась ИК-спектроскопией, спектроскопией когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [6, 7] и волоконно-оптической рефрактометрией [8].

1. V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, E.N. Antonov, D.A. Lemenovski *Thin Solid Films*, 1996, 279(1-2), 66.
2. J.A. Banister, P.D. Lee, M. Poliakoff *Organometallics*, 1995, 14(8), 3876.
3. X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, C.M. Wai *Adv. Mat.*, 2003, 15(4), 316.
4. S.-D. Yeo, E. Kiran *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 34(3), 287.
5. G. Brunner *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2010, 1, 321.
6. O.V. Andreeva, V.G. Arakcheev, V.N. Bagratashvili, V.B. Morozov, V.K. Popov, A.A. Valeev *J. Raman Spectrosc.*, 2011, 42(9), 1747.
7. V.G. Arakcheev, V.B. Morozov *J. Raman Spectrosc.*, 2013, 44(10), 1363.
8. A.A. Novitskiy, J. Ke, V.N. Bagratashvili, M. Poliakoff *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(4), 1143.

Применение КАРС-спектроскопии позволяет выявить особенности взаимодействия СКФ с твердой фазой в условиях пространственного ограничения взаимодействия (сдвиг критической точки и сосуществование жидкой, газообразной и сверхкритической компонент в нанопорах вблизи критической точки). Однако метод требует применения специфических условий (использование прозрачных нанопористых сред). Для анализа насыщенных неоднородных СКФ-сред в режиме многократного рассеяния зондирующего излучения КАРС-спектроскопия неприменима. Волоконно-оптическая рефрактометрия основана на измерении коэффициента отражения света от торца световода, погруженного в среду, и используется для денситометрии субкритических жидкостей и СКФ. Перспективными являются оптические методы, основанные на анализе диффузного пропускания или временных корреляций флуктуаций интенсивности многократно рассеянного лазерного излучения. Высокая чувствительность коррелометрических методов исследования к структурным изменениям зондируемого объекта достигается вследствие эффекта стохастической фазовой модуляции лазерного света в последовательностях актов рассеяния на движущихся структурных элементах среды.

История СКФ

Впервые сверхкритическое состояние вещества обнаружил Каньяр де ла Тур в 1822 году, нагревая различные жидкости в паровом автоклаве Папена. Внутри автоклава он поместил кремниевый шарик. Сам де ла Тур работал в области акустики, в частности ему принадлежит изобретение сирены. При встряхивании приспособления он слышал всплеск, создаваемый за счет того, что шарик преодолевал границу раздела фаз. Встряхивая приспособления по ходу нагревания прибора, Каньяр де ла Тур заметил, что звук, издаваемый шариком при столкновении со стенкой шара, в определенный момент резко меняется — становится глухим и более слабым. Для каждой жидкости это происходило при строго определенной температуре, которую стали именовать точкой Каньяра де ла Тура.

В двух опубликованных де ла Туром статьях в *Annales de Chimie et de Physique* описаны его эксперименты по нагреванию спиртов в запаянных стеклянных трубках под давлением. Он наблюдал, как по мере нагревания объем жидкости увеличивался в два раза, а затем она вообще исчезала, превращаясь в некое подобие газа, прозрачную, так что казалось, что трубка пуста. При охлаждении наблюдалось образование плотных непрозрачных облаков (явление, которое сейчас принято называть критической опалесценцией). Также де ла Тур установил, что выше определенной температуры увеличение давления не приводит к образованию жидкости.

В последующих работах де ла Тур сообщает о серии схожих опытов с различными веществами. Он экспериментировал с водой, спиртом, эфиром и дисульфидом углерода.

Фарадей по достоинству оценил выполненную работу, в частности в своем письме Уильяму Уэвелу он пишет “Cagniard de la Tour made an experiment some years ago which gave me occasion to want a new word” также в этом письме он указывает на то, что точка перехода жидкости в состояние флюида не была названа де ла Туром. В своих дальнейших работах Фарадей называет сверхкритическое состояние «состоянием де ла Тура», а саму точку фазового перехода точкой де ла Тура.

В своих работах Д. И. Менделеев в 1861 г назвал критическую температуру температурой абсолютного кипения.

Термин сверхкритический флюид (supercritical fluid) был впервые введен в работах Т. Эндрюса в 1869 году. Проводя опыты в толстостенных стеклянных трубках, он измерял зависимость объема от давления и построил линии сосуществования двух фаз для углекислоты.

В 1873 году Ван дер Ваальс показал, что экспериментально найденные уравнения состояния Эндрюса могут быть объяснены количественно с использованием расширенной модели идеального газа, где в простой форме учтены молекулярные притяжение и отталкивание на близких расстояниях.

В начале XX века все методы построения уравнений состояния, базирующиеся на приближении среднего поля, были систематизированы в феноменологической теории Л. Д. Ландау, описывающей в том числе и сверхкритические фазовые переходы системы.[10]
[11]

Первое промышленное производство на основе применения сверхкритических флюидов заработало в 1978 году - это была установка по декофеинизации кофе, за ним в 1982 году последовала промышленная экстракция хмеля (для пивоваренной промышленности).[12]

10. V. V. Larin, M. G. Ghosn, A. N. Bashkatov, E. A. Genina, N. A. Trunina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing for OCT image enhancement and in-depth monitoring of molecular diffusion," IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr. 18(3), 1244-1259 (2012). T = T = T = 150
11. J. Wang, Y. Zhang, P. Li, Q. Luo, and D. Zhu, "Review: Tissue optical clearing window for blood flow monitoring," IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr. 20(2), 92- 103 (2014).
12. S. Wiederseiner, N. Andreini, G. Epely-Chauvin and et al. "Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review," Exp. Fluids 50, 1183- 1206 (2005).

Свойства веществ в сверхкритическом состоянии

Сверхкритические вещества - сверхкритические флюиды - форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры и давления.

Настоящий интерес к новому явлению возник 1869 после экспериментов Т. Эндрюса. Проводя опыты в толстостенных стеклянных трубках, он исследовал свойства CO_2 , легко сжижающегося при повышении давления. В результате он установил, что при 31°C и 7,2 Мпа, мениск — граница, разделяющая жидкость и пространство, заполненное газом, исчезает и весь объем равномерно заполняется молочно-белой опалесцирующей жидкостью. При дальнейшем повышении температуры она быстро становится прозрачной и подвижной, состоящей из постоянно перетекающих струй, напоминающих потоки теплого воздуха над нагретой поверхностью. Дальнейшее повышение температуры и давления не приводило к видимым изменениям.

Точку, в которой происходит такой переход, он назвал критической, а состояние вещества, находящегося выше этой точки - сверхкритическим. Несмотря на то, что внешне оно напоминает жидкость, в применении к нему сейчас используется специальный термин - сверхкритический флюид (от английского слова fluid, то есть «способный течь»). В современной литературе принято сокращенное обозначение сверхкритических флюидов - СКФ.

Критическая точка. При изменении температуры или давления происходят взаимные переходы: твердое тело - жидкость - газ, например, при нагревании твердое тело переходит в жидкое, при повышении температуры или при понижении давления жидкость превращается в газ. Все эти переходы, как правило, обратимы. В общем виде они представлены на рисунке 1.

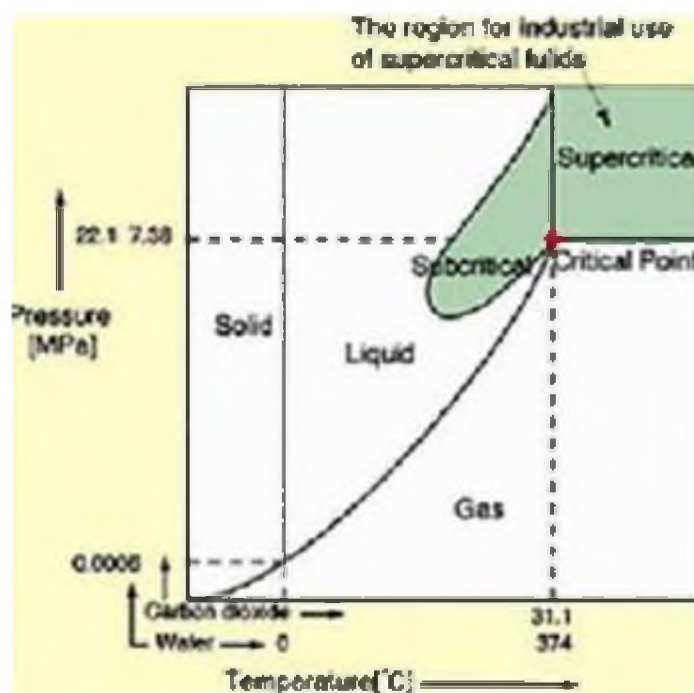


Рис. 1. Диаграмма фазовых переходов.

Расположение линий, разграничивающих области газообразного, жидкого и твердого состояния, а также положение тройной точки, где сходятся эти три области, для каждого вещества свои. Сверхкритическая область начинается в критической точке (обозначена звездочкой), которая характеризуется непременно двумя параметрами - температурой и давлением (так же, как точка кипения). Понижение либо температуры, либо давления ниже критического выводит вещество из сверхкритического состояния. Факт существования критической точки позволил понять, почему некоторые газы, например, водород, азот, кислород долгое время не удавалось получить в жидком виде с помощью повышенного давления, из-за чего их ранее называли перманентными газами (лат. *permanentis* - постоянный). Из приведенного выше рисунка видно, что область существования жидкой фазы расположена слева от линии критической температуры. Таким образом, для сжижения какого либо газа необходимо его вначале охладить до температуры ниже критической. У таких газов как CO_2 или C_{12} критическая температура выше комнатной (31°C и 144°C соответственно), поэтому их можно сжижать при комнатной температуре, только повышая давление. У азота критическая температура много ниже комнатной: -239,9°C, поэтому, если сжимать азот, находящийся при нормальных условиях, то можно достичь в конечном итоге сверхкритической области, но жидкий азот при этом образоваться не может. Необходимо вначале охладить азот ниже

критической температуры и затем, повышая давление, достичь области, где возможно существование жидкости. Аналогичная ситуация для водорода, кислорода (критические температуры соответственно $-118,4^{\circ}\text{C}$, -147°C), поэтому перед сжижением их вначале охлаждают до температуры ниже критической, и лишь затем повышают давление.

Сверхкритическое состояние возможно для большинства жидких и газообразных веществ, нужно лишь, чтобы вещество не разлагалось при критической температуре. Вещества, для которых такое состояние наиболее легко достижимо (т.е. нужны сравнительно невысокие температура и давление), показаны в таблице 1.

Таблица 1.

| Вещество | $t_{\text{кр}}, ^{\circ}\text{C}$ | $P_{\text{кр}}, \text{атм}$ | $\rho_{\text{кр}}, \text{г/см}^3$ | $\rho_{\text{М-К}}, \text{г/см}^3$ | отн. |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------|
| CO_2 | 31 | 72,9 | 0,47 | 0,13 | 3,64 |
| H_2O | 374,2 | 218,3 | 0,32 | 0,07 | 4,33 |
| NH_3 | 132,4 | 111,5 | 0,24 | 0,06 | 4,13 |
| N_2O | 36,5 | 71,7 | 0,45 | 0,12 | 3,64 |
| CH_4 | -82,1 | 45,8 | 0,16 | 0,05 | 3,47 |
| C_2H_6 | 32,3 | 48,2 | 0,20 | 0,06 | 3,52 |
| C_3H_8 | 96,8 | 42 | 0,22 | 0,06 | 3,61 |

В сравнении с указанными веществами критическая точка для воды достигается с большим трудом: $t_{\text{кр}} = 374,2^{\circ}\text{C}$ и $p_{\text{кр}} = 21,4 \text{ МПа}$.

Начиная с середины 1880-х критическая точка признается всеми как важный физический параметр вещества, такой же, как точка плавления или кипения. Плотность СКФ исключительно низка, например, вода в форме СКФ имеет плотность в три раза ниже, чем при обычных условиях. Все СКФ имеют крайне низкую вязкость.

Сверхкритические флюиды представляют собой нечто среднее между жидкостью и газом. Они могут сжиматься как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и, в тоже время, способны растворять твердые вещества, что газам не свойственно. Сверхкритический этанол (при температуре выше 234°C) очень легко растворяет

некоторые неорганические соли (CoCl_2 , KBr , KI). Диоксид углерода, закись азота, этилен и некоторые другие газы в состоянии СКФ приобретают способность растворять многие органические вещества - камфару, стеариновую кислоту, парафин и нафталин. Свойства сверхкритического CO_2 как растворителя можно регулировать - при повышении давления его растворяющая способность резко увеличивается:

Опыты, поставленные для визуального наблюдения сверхкритического состояния, были опасны, поскольку не каждая стеклянная тара способна выдержать давление в десятки атмосфер. Позже для того, чтобы установить момент, когда вещество становится флюидом, вместо визуальных наблюдений в стеклянных емкостях вернулись к методике, близкой к той, что использовал Каньяр де ла Тур. С помощью специальной техники стали измерять скорость прохождения звука в изучаемой среде, в момент достижения критической точки скорость распространения звуковых волн резко падает.

Применение СКФ.

К середине 1980-х справочники содержали сведения о критических параметрах сотен неорганических и органических веществ, но необычные свойства СКФ все еще не находили применения.

Сверхкритические флюиды стали широко использовать только в 1980-х, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для получения СКФ широко доступными. С этого момента началось интенсивное развитие сверхкритических технологий. В первую очередь исследователи сосредоточили внимание на высокой растворяющей способности СКФ. На фоне традиционных методов использование сверхкритических флюидов оказалось очень эффективным. СКФ — это не только хорошие растворители, но и вещества с высоким коэффициентом диффузии, т.е. они легко проникают в глубинные слои различных твердых веществ и материалов. Наиболее широко стали применять сверхкритический CO₂, который оказался растворителем широкого круга органических соединений. Диоксид углерода стал лидером в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко ($t_{кр} - 31^{\circ}\text{C}$, $p_{кр} - 73,8 \text{ атм.}$), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения любого технолога он является идеальным компонентом любого процесса. Особую привлекательность ему придает то, что он является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический CO₂ можно считать экологически абсолютно чистым растворителем.

Фармацевтическая промышленность одна из первых обратилась к новой технологии, поскольку СКФ позволяют наиболее полно выделять биологически активные вещества из растительного сырья, сохраняя неизменным их состав. Новая технология полностью соответствует современным санитарно-гигиеническим нормам производства лекарственных препаратов. Кроме того, исключается стадия отгонки экстрагирующего растворителя и последующей его очистки для повторных циклов. В настоящее время организовано производство некоторых витаминов, стероидов и других препаратов по такой технологии.

Кофеин - препарат, используемый для улучшения деятельности сердечно-сосудистой системы, получают из кофейных зерен даже без предварительного их измельчения. Полнота извлечения достигается за счет высокой проникающей способности СКФ. Зерна помещают в реактор, выдерживающий повышенное давление, затем подают в него газообразный CO_2 , и далее создают необходимое давление (>73 атм.), в результате чего CO_2 переходит в сверхкритическое состояние. Все содержимое перемешивают, после чего флюид вместе с растворенным кофеином сливают в открытую емкость. Диоксид углерода, оказавшись в условиях атмосферного давления, превращается в газ и улетает в атмосферу, а экстрагированный кофеин остается в открытой емкости в чистом виде.

В производстве косметических и парфюмерных препаратов СКФ-технологии используются для извлечения эфирных масел, витаминов, фитонцидов из растительных и животных продуктов. В извлеченных веществах нет следов растворителя, а мягкий способ извлечения позволяет сохранить их биологическую активность.

В пищевой промышленности новая технология позволяет деликатно извлекать из растительного сырья различные вкусовые и ароматические компоненты, добавляемые в пищевую продукцию.

Радиохимия использует новую технологию для решения экологических задач. Многие радиоактивные элементы в сверхкритической среде легко образуют комплексы с добавленными органическими соединениями - лигандами. Образующийся комплекс, в отличие от исходного соединения радиоактивного элемента, растворим во флюиде, и потому легко отделяется от основной массы вещества. Таким способом можно извлекать остатки радиоактивных элементов из отработанных руд, а также проводить дезактивацию почвы, зараженной радиоактивными отходами.

Удаление загрязнений при использовании СК-растворителя особенно эффективно. Есть проекты установок для устранения загрязнений с одежды (сверхкритическая химчистка), а также для очистки различных электронных схем в процессе их производства.

Помимо упомянутых преимуществ новая технология в большинстве случаев оказывается дешевле, чем традиционная.

Основной недостаток сверхкритических растворителей состоит в том, что емкости, заполненные СКФ, работают в режиме периодического процесса: загрузка сырья в аппарат - выгрузка готовой продукции - загрузка свежей порции сырья. Не всегда можно повысить производительность установки, увеличивая объем аппаратов, поскольку создание больших емкостей, выдерживающих давление, близкое к 10 МПа, - трудная техническая задача.

Для некоторых процессов химической технологии удалось разработать непрерывные процессы - постоянная подача сырья и непрерывный вывод полученного продукта. Производительность повышается, т.к. что не нужно тратить время на загрузку и выгрузку. В этом случае объем аппаратов можно заметно уменьшить.

Газообразный водород хорошо растворяется в сверхкритическом CO₂, что позволяет непрерывно гидрировать органические соединения в среде флюида. В реактор, содержащий катализатор гидрирования, непрерывно подают реагенты (органическое вещество и водород), а также флюид. Продукты выводятся через специальный клапан, при этом флюид просто испаряется и его можно вновь направить в реактор. Описанным способом удастся за две минуты прогидрировать почти килограмм исходного соединения, причем реактор с такой производительностью буквально умещается на ладони. Изготовить столь небольшой реактор, выдерживающий высокие давления, намного проще, чем крупный аппарат.

Такой реактор испытан в процессах гидрирования циклогексена до циклогексана (применяемого как растворитель эфирных масел и некоторых каучуков), а также изофорона до триметилциклогексанона (используют в органическом синтезе):

В химии полимеров сверхкритический CO₂ как среда для полимеризации используется редко. Большинство мономеров в нем растворимо, но в процессе полимеризации растущая молекула теряет растворимость задолго до того, как успевает заметно вырасти. Этот недостаток удалось превратить в преимущество. Полимеры, полученные обычным путем, затем эффективно очищают от примесей, извлекая не прореагировавший мономер и инициатор полимеризации с помощью СКФ. Благодаря исключительно высоким

диффузионным свойствам, флюид легко проникает в массу полимера. Процесс технологичен — не нужны громадные количества органических растворителей, которые, кстати, трудно удаляются из полимерной массы.

Кроме того, полимеры легко набухают при пропитывании флюидом, поглощая его до 30 %. Резиновое кольцо после набухания увеличивает свою толщину почти вдвое:

При медленном снижении давления прежний размер восстанавливается. Если взять не эластичный материал, а твердый и после набухания резко сбросить давление, то CO_2 быстро улетает, оставляя полимер в виде микропористого материала. Это, по существу, новая технология получения поропластов.

СК-флюид незаменим для введения в массу полимера красителей, стабилизаторов, а также различных модификаторов. Например, в полиарилат вводят комплексы меди, которые при последующем восстановлении образуют металлическую медь. В итоге из полимера и равномерно распределенного металла возникает композиция, обладающая повышенной износостойкостью.

Некоторые полимеры (полисилоксаны и фторированные полиуглеводороды) растворяются в СК- CO_2 при температуре, близкой к 100 °C и давлении 300 атм. Этот факт позволяет использовать СКФ в качестве среды для полимеризации обычных мономеров. К полимеризующемуся акрилату добавляют растворимые фторированные полиуглеводороды, при этом растущая молекула и фторированная «добавка» удерживают друг друга полярными взаимодействиями. Таким образом, фторированные группы добавленного полимера играют роль «поплавков», поддерживающих всю систему в растворе. В результате растущая молекула полиакрилата не выпадает из раствора в осадок и успевает вырасти до значительных размеров:

В полимерной химии используется и ранее упомянутое свойство флюидов — изменять растворяющую способность при повышении давления. Полимер помещают в среду флюида и, постепенно увеличивая давление, отбирают порции раствора. Таким образом удается достаточно тонко разделить полимер на составляющие его фракции, то есть рассортировать молекулы по величине.

Вещества, используемые как флюиды. Перспективы. Сейчас 90% всех СКФ — технологий ориентированы на сверхкритический CO₂. Помимо диоксида углерода начинают постепенно входить в практику другие вещества. Сверхкритический ксенон ($t_{кр}$ — 16,6° C, $p_{кр}$ — 58 атм.) представляет собой абсолютно инертный растворитель, и потому химики используют его как реакционную среду для получения нестабильных соединений (чаще всего, металлоорганических), для которых CO₂ является потенциальным реагентом. Широкого применения этого флюида не ожидается, поскольку ксенон - дорогой газ.

Для извлечения животных жиров и растительных масел из природного сырья более подходит сверхкритический пропан ($t_{кр}$ - 96,8, $p_{кр}$ - 42 атм.), поскольку он лучше, чем CO₂, растворяет указанные соединения.

Одно из самых распространенных и экологически безвредных веществ - вода, но перевести ее в сверхкритическое состояние достаточно трудно, поскольку параметры критической точки очень велики: $t_{кр}$ - 374° C, $p_{кр}$ - 220 атм. Современные технологии позволяют создавать установки, отвечающие таким требованиям, но работать в этом диапазоне температур и давлений технически сложно. Сверхкритическая вода растворяет практически все органические соединения, которые не разлагаются при высоких температурах. Такая вода, при добавлении в нее кислорода, становится мощной окислительной средой, превращающей за несколько минут любые органические соединения в H₂O и CO₂. В настоящее время рассматривают возможность перерабатывать таким способом бытовые отходы, прежде всего пластиковую тару.

Применение сверхкритических флюидов по техническим и экономическим признакам уникальное сочетание свойств и атрибутов сверхкритических флюидов наиболее выгодно применять при разработке процессов и продуктов в фармацевтики, высококачественной химии и медицинских препаратов. Фармацевтическая промышленность. Фармацевтическая промышленность одна из первых областей, которая стала использовать сверхкритические технологии. На фоне традиционных методов использование сверхкритических технологий оказалось очень эффективно. СКФ технологии позволяют наиболее эффективным и экологически чистым способом выделять биологически активные вещества из растительного сырья. На сегодняшний день получено много

витаминов, стероидов и других препаратов с помощью сверхкритических флюидов. И все больше разрабатывается новых лекарственных форм. Для получения порошков в сверхкритических флюидах используются следующие процессы: быстрое расширение сверхкритического раствора, быстрое расширение сверхкритического раствора в жидкий растворитель, осаждение в сверхкритическом анти-растворителе, осаждение в газофазном анти-растворителе, осаждение в сверхкритическом анти-растворителе с ускоренным массо-переносом, система экстракции из аэрозоля и т.д. Процессы, в которых сверхкритические флюиды используются в качестве растворителя, заключаются в насыщении флюидов растворяемым веществом с последующим быстрым сбросом давления в автоклаве. Быстрый сброс давления, приводит к резкому и мгновенному снижению растворяющей способности вещества и к быстрому зарождению новой фазы с очень малыми частицами. Полученные таким образом частицы не содержат растворителя и не требуют дальнейшей очистки. Преимуществами этого метода являются удобство технологического контроля процесса, относительная легкость воспроизведения процесса в лабораторных масштабах, когда реактор имеет только один выход для сброса газа, также отсутствие органических растворителей. С другой стороны, ряд важных недостатков ограничивает применение данного метода: трудность увеличения объемов получения частиц, их возможная агрегация, засорение каналов подачи и сброса газа, значительный расход СКФ и кроме того низкая растворимость большинства фармацевтических препаратов в сверхкритическом CO₂. Процессы с применением сверхкритических флюидов в качестве антирастворителя. Эта группа методов была предложена для микронизации веществ с низкой растворимостью. В этом случае находящийся под давлением CO₂ играет роль антирастворителя, необходимого для осаждения веществ из их раствора в органическом растворителе. Вещество сначала растворяется в органическом растворителе, затем полученный раствор вводят в скCO₂. Принцип такого процесса основан на способности органических растворителей растворять большое количество различных веществ; взаимной растворимости фазы СКФ и органической фазы; низком сродстве СКФ по отношению к растворенному веществу. CO₂ диффундирует в органический растворитель, вызывая тем самым его испарение и переход в газовую фазу; степень расширения объема определяет уменьшение плотности среды, которая в свою очередь понижает растворяющую способность органического растворителя и приводит к выпадению осадка. Характеристики микрочастиц, получаемых в процессе SAS, зависят от многих параметров процесса: температуры, давления, свойств полимера и др. Важнейшее влияние на характеристики микрочастиц, оказывает молекулярная масса полимера,

определяющая, в частности его вязкость. Преимущества БАДов с использованием scCO_2 -экстрактов определяются широким спектром и высокой концентрацией биологически активных веществ (БАВ). Данный вид экстрагирования позволяет получать биоактивные соединения из растений без изменения их химической формулы, что не позволяют сделать другие способы экстракции. Обеспечивается микробиологическая чистота получаемого продукта, что обуславливается самой технологией экстрагирования. Технология экстрагирования позволяет получать БАВ из нетрадиционного сырья, например, получение ликопина и каротиноидов из жмыха томатов, получение комплекса полиненасыщенных жирных кислот из жиров северных рыб и т.п. С помощью scCO_2 экстракции можно производить очистку продукции от нежелательных примесей и соединений, например, удаление холестерина, очистка лецитина и стевиозида. По оценке специалистов, формы выпуска продукции для БАДов на основе сверхкритических экстрактов возможны в виде сыпучей массы из травы с нанесенным СК-экстрактом в качестве полуфабриката, капсул, таблеток, гелей с каплеобразными гранулами из хитозан-альгинатного комплекса и гранул. Продукция приспособлена к транспортировке, длительному хранению, имеет строго регламентированный состав, который контролируется техническими условиями. Организация производства биологически активных добавок на основе сверхкритических экстрактов позволяет решать задачи по повышению эффективности существующих рецептур БАД и по вытеснению с рынка России дорогостоящей импортной продукции. Рынком мотивации для применения сверхкритических флюидов в возможности рекристаллизации повысит вероятность экономического успеха; например, создание нового фармацевтического продукта, который будет применяться при вдыхании, вместо парентерально, несомненно, оправдывает применение сверхкритических жидкостей. Пищевая промышленность За последние три десятилетия, сверхкритический CO_2 был использован для экстракции и выделения ценных соединений из натуральных продуктов. Сверхкритическая флюидная экстракция оказалась эффективной в разделении эфирных масел и его производные для применения в пищевой промышленности, производящие высококачественные эфирные масла. Восстановление из натуральных растений представляет большой интерес для пищевой промышленности. Сверхкритические флюиды широко используется в экстракции хмеля. На сегодняшний день более 300 соединений хмеля (ароматических компонентов) обнаружено. Это углеводороды, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты, спирты, кислород, гетероциклическое и соединения серы. Для разделения ароматических и горький фракции хмеля, используются сверхкритические

жидкости с использованием диоксида углерода. Производством экстракта хмеля занимаются Германия, Австралия, Великобритания. Сверхкритический углекислый газ используется так же и для декофеинизации. Это удаление кофеина из кофейных зерен, какао, чайных листьев и других содержащих кофеин материалов. Процесс экстракции прост. Сверхкритический диоксид углерода пропускают через зеленые кофейные зерна. И он проникает глубоко в бобы, и растворяет 97-99% кофеина. Кофеин используют в безалкогольных напитках и лекарственных средствах. Кофеин заполненный CO₂ опрыскивают водой под высоким давлением и затем кофеин выделяют с помощью различных методов, в том числе адсорбции, перегонки, перекристаллизации, или обратным осмосом. Сверхкритические флюиды используются для уменьшения жира и холестерина содержащихся в молочных продуктах. Холестерин растворим в сверхкритическом диоксиде углерода и даже более растворим в сверхкритическом этане. Использование сверхкритических растворителей для экстракции масел и получения пищевых ароматизаторов в пищевой промышленности является одной из основных областей применения СК технологий в пищевой промышленности. Обезжиривание белка с помощью сверхкритических флюидов метод обладает огромным достоинством в сравнении с традиционными методами - сохраняется нативность белка. При должной оптимизации условий процесса экстракция сверхкритическим диоксидом углерода не приводит к значительной денатурации, что чрезвычайно важно для последующей переработки обезжиренной субстанции. Кроме того, после СФЭ белок не загрязнён остатками экстрагента, что также облегчает дальнейшую работу с ним. Обезжиривание с помощью сверхкритической экстракции также успешно может применяться при выделке свиных кож, обработке мясных тканей.

Благодаря СКФ возможен синтез высокопористых биорастворимых полимерных матриц с использованием сверхкритических и субкритических флюидных технологий является перспективным направлением создания функциональных материалов для современной тканевой инженерии и регенеративной медицины. Одним из возможных подходов к подобному синтезу является растворение биосовместимых полимеров (например, полилактидов) в субкритическом или сверхкритическом флюиде с последующим вспениванием раствора в результате уменьшения давления в реакторе. Структурные характеристики формируемых подобным образом матриц (функции распределения размера и толщины стенок пор, степень их связности) определяются начальными параметрами процесса (давлением и температурой в реакторе) и сценарием сброса

давления. Разработка методов анализа динамики формирования и развития структуры высокопористых матриц в процессе вспенивания обеспечит возможность управления структурными и функциональными характеристиками синтезируемых материалов. С другой стороны, теоретические и экспериментальные исследования кинетики подобных процессов дадут определенный вклад в физику неравновесных систем.

Заключение

Технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов, несмотря на достаточно молодой возраст, успешно и активно используются во многих отраслях промышленного производства. В ряде случаев они незаменимы и являются основным способом промышленного производства.

С начала развития технологий СКФ прошло не так много времени, но наука, в этой области, шагнула далеко вперед. Возможности применения сверхкритических газов для разделения веществ охватывают процессы обработки угля, нефтепродуктов, большую область получения натуральных веществ, включая специальные способы применения: обессоливание морской воды, разделение смесей этанол-вода, регенерация адсорбентов.

В последнее время сверхкритические флюиды нашли применение в области обработки полимеров (с целью разделения моно-, олиго- и собственно полимеров), создания наночастиц, синтеза и получения биоматериалов, импрегнации и создании микропористых материалов, экстракции металлов и т. д. Таким образом, сверхкритические флюидные технологии далеко не ограничиваются экстракционными процессами, а включают процессы сушки по сверхкритической траектории, диспергирования и импрегнации (пропитки пористых матриц) с рабочими средами в сверхкритическом флюидном состоянии. Имеются возможности применения СКФ в качестве сред для осуществления химических реакций. Не менее результативна сфера применения сверхкритической флюидной хроматографии.

Литература

13. V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, E.N. Antonov, D.A. Lemenovski Thin Solid Films, 1996, 279(1-2), 66.
14. J.A. Banister, P.D. Lee, M. Poliakoff Organometallics, 1995, 14(8), 3876.
15. X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, C.M. Wai Adv. Mat., 2003, 15(4), 316.
16. S.-D. Yeo, E. Kiran J. Supercrit. Fluids, 2005, 34(3), 287.
17. G. Brunner Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 2010, 1, 321.
18. O.V. Andreeva, V.G. Arakcheev, V.N. Bagratashvili, V.B. Morozov, V.K. Popov, A.A. Valeev J. Raman Spectrosc., 2011, 42(9), 1747.
19. V.G. Arakcheev, V.B. Morozov J. Raman Spectrosc., 2013, 44(10), 1363.
20. A.A. Novitskiy, J. Ke, V.N. Bagratashvili, M. Poliakoff J. Phys. Chem. C, 2011, 115(4), 1143.
21. E. A. Genina, A. N. Bashkatov, Y. P. Sinichkin, I. Y. Yanina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing of biological tissues: prospects of application in medical diagnostics and phototherapy," J. of Biomedical Photonics and Engineering 1(1), 22–58 (2015).
22. V. V. Larin, M. G. Ghosn, A. N. Bashkatov, E. A. Genina, N. A. Trunina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing for OCT image enhancement and in-depth monitoring of molecular diffusion," IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr. 18(3), 1244-1259 (2012). T = T = 150
23. J. Wang, Y. Zhang, P. Li, Q. Luo, and D. Zhu, "Review: Tissue optical clearing window for blood flow monitoring," IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr. 20(2), 92- 103 (2014).
24. S. Wiederseiner, N. Andreini, G. Epely-Chauvin and et al. "Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review," Exp. Fluids 50, 1183- 1206 (2011).
25. Zimnyakov D.A., Sina J.S., Yuvchenko, S.A., Isaeva E.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., "Low-coherence interferometry as a method for assessing the transport parameters in randomly inhomogeneous media," Quantum Electronics, V. 44 (1), P. 59-64 (2014)
26. Zhu D., Larin K.V., Luo Q., Tuchin V.V. // Laser & Photonic Reviews. 2013 V. 7 P. 757
27. Schuurmans F.J.P., Megens M., Vanmaekelbergh D., Lagendijk A. // Phys. Rev. Lett. 1999 V. 83 P. 2183
28. Zimnyakov D.A., Isaeva E.A., Isaeva A.A., Pavlova M.V., Sviridov A.P., Bagratashvili V.N. // Optics Communications. 2012 V. 285 P. 2377

29. Зимняков Д.А., Чекмасов С.П., Свиридов А.П., Ушакова О.В., Баграташвили В.Н. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2013 V. 8(3). P. 56
30. Popov V.K., Bagratashvili V.N., Zosimov V.V., Dykhne A.M., Poliakoff M. // Chemical Engineering Transactions. 2002 V. 2 P. 1013
31. Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Bagratashvili V.N., Yermolenko S.B. // Applied Optics. 2014 V. 53 P. B12.
32. Зимняков Д.А., Ювченко С.А., Сина Дж.С., Ушакова О.В. // Письма в ЖЭТФ. 2013 V. 98 P. 366
33. Ильин АЛ, Ахунов АР, Сабирзянов АН, Максудов ., Аляев, Гумеров . Циркуляционная экспериментальная установка для исследования растворимости жидкостей в сверхкритических флюидах. Вестник Казанского технологического университета . 1999 . № 1-2. С. 75-78.
34. Ильин АЛ, Ахунов АР., Максудов Р.Н., Сабирзянов АН, Мингалеев Н.З. Модернизированная экстракционная установка с непрерывной рециркуляцией флюида-растворителя. / Тез. докл. научной сессии Казанского государственного технологического университета. / КГТУ. Казань. 1999. С. 70.
35. Ильин АЛ, Максудов Р.Н., Сабирзянов АН., Гумеров . Экспериментальный стенд для переработки полимеров методом сверхкритической экстракции.// XII Международная конференция молодых ученых и студентов по химии и химической технологии . Тез. докл. / РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 1998. . 2. . 58.
36. Максудов Н., Габитов Ф.Р., Ильин А.П., Ахунов АР, Новиков АЕ. Экспериментальные методы реализации процессов с использованием сверхкритических флюидов.// V Международная научная конференция КХТП-V-99 . Тез. докл. / КГТУ. Казань . 1999. С. 212.
37. Максудов, Ильин АЛ, Ахунов АР., Сабирзянов АН, Гумеров Ф.М. . Экспериментальная реализация процесса сверхкритического экстрагирования в системе вода-сверхкритический флюид.// Тезисы научной сессии. / КПУ. Казань. 1997. . 62.
38. Ильин АЛ., Сабирзянов АН, Максудов, Гумеров Ф.М. Извлечение органических загрязнителей из сточной воды методом сверхкритической экстракции.// V Международная научная конференция КХТП-V-99. Тез. докл. / КПУ. Казань. 1999. . 207.

39. Ильин АЛ, Максудов ., Сабирзянов АН., Гумеров М. Извлечение органических загрязнителей из разбавленных водных растворов методом сверхкритической экстракции.// Тез. докл . научной сессии Казанского государственного технологического университета./ КПУ. Казань. 1999. С. 70.
40. Ильин А.П., Ахунов АР., Сабирзянов АН., Гумеров . Бинарная растворимость воды в сверхкритическом диоксиде углерода.// Тезисы научной сессии./ КПУ. Казань. 2000. С. 100.
41. Ильин АЛ , Сабирзянов АН , Максудов Р.Н., Аляев А., Гумеров М. Извлечение фенола из воды методом сверхкритической флюидной экстракции.// Тезисы научной сессии./ КГГУ. Казань. 2000. С. 100.
42. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
43. http://omlc.org/calc/mie_calc.html