

Разрешение противоречий с использованием фазовых переходов через сверхкритическое состояние

С.А.Логвинов, П.А. Егоянц

Ключевые слова: АРИЗ, противоречие, фазовый переход, сверхкритический флюид.

Важнейшей частью АРИЗ-85В является формулирование и разрешение физических противоречий, для чего используются, в том числе, 11 принципов разрешения физических противоречий [1]. При этом четыре принципа используют фазовый переход как инструмент обеспечения противоположных требований к физическому состоянию оперативной зоны.

Традиционно в анализ включается рассмотрение трех фазовых состояний оперативной зоны (твердое, жидкое, газообразное) и соответствующих им фазовых переходов первого рода. Гораздо реже рассматриваются фазовые переходы второго рода (переход ферромагнетика через точку Кюри – единственное исключение). Практически всегда упускается из виду наличие специфического фазового состояния – сверхкритического флюида и соответствующих ему фазовых переходов второго рода.

Что такое сверхкритический флюид (далее – СКФ)? При определенном сочетании температуры и давления, превышающих критические значения (характерные для каждой жидкости или газа), среда приобретает уникальные свойства, связанные с перестройкой ее молекулярной структуры и переходит в особое состояние, называемое сверхкритическим. Критические параметры для некоторых веществ приведены в [2]. В сверхкритическом состоянии отсутствует привычная разница между жидким и газообразным состоянием. Плотность СКФ соответствует плотности жидкостей, а коэффициенты, характеризующие явления молекулярного переноса исключительно

велики и приближаются к газам (см. Таблица 1). Кроме того, определенные свойства веществ также меняются. Например, вода при сверхкритических условиях приобретает свойства неполярного растворителя.

Таблица 1

Физические свойства газов, жидкостей и СКФ

Параметр	Плотность, кг/м ³	Коэффициент вязкости, кг/с•м	Коэффициент диффузии, м ² /с
Газы	1	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Жидкости	10 ³	10 ⁻³	10 ⁻¹⁰
СКФ	(0,2-0,9)•10 ³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷

Фазовые переходы через суперкритическое состояние позволяют эффективно разрешать противоречия в некоторых технологических задачах. Рассмотрим несколько примеров:

Пример 1. Сушка аэрогеля.

В настоящее время материалы на основе аэрогелей находят все более широкое применение как теплоизоляторы, носители катализаторов, сорбирующие и фильтрующие материалы и т.д.

Структуру аэрогеля образуют сферические кластеры (чаще всего - из SiO₂) диаметром примерно 4 нм, формирующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом. Появились аэрогели в 1931 году в результате пари. Американский химик Самюэль Кистлер поспорил с коллегой, что сможет в обычном геле заменить растворитель на воздух без разрушения структуры геля. Проблема считалась неразрешимой, так как при обычной сушке силы поверхностного натяжения ломали структуру геля и он рассыпался (с похожим эффектом сталкивается

каждая хозяйка, развешивающая на просушку выстиранное белье – оно «садится» под действием сил поверхностного натяжения при сушке волокон ткани). Для решения проблемы следует преодолеть противоречие: для сушки нужно перевести растворитель из жидкой фазы в газообразную и удалить пары растворителя. Однако, переход в газообразную фазу подразумевает наличие границы раздела фаз жидкость-газ. А именно на границе раздела фаз и действуют капиллярные силы, разрушающие структуру геля.

В общем случае на фазовой диаграмме (см.Рисунок 1) можно обозначить три пути удаления растворителя из продукта.

Описанные выше нежелательные явления возникают при использовании пути 1 – переходе из жидкого состояния в газообразное. Это кипение или испарение растворителя со свободной поверхности.

Возможна организация процесса по пути 2. В этом случае растворитель сначала замораживается, а затем испаряется при пониженном давлении. Такой процесс носит название сублимационной сушки и достаточно широко применяется в промышленности в случаях, когда сушка при повышенной температуре нежелательна. Противоречие преодолено, однако, при замораживании возникают нежелательные явления, связанные с образованием кристаллов растворителя.

Наконец, возможен путь 3 - удаления растворителя с заходом в область сверхкритического состояния. В этом случае давление, а затем температура повышается выше критического. После этого давление медленно сбрасывается. Растворитель полностью удаляется из продукта, граница раздела фаз жидкость-газ в этом случае не образуется. Противоречие разрешено.

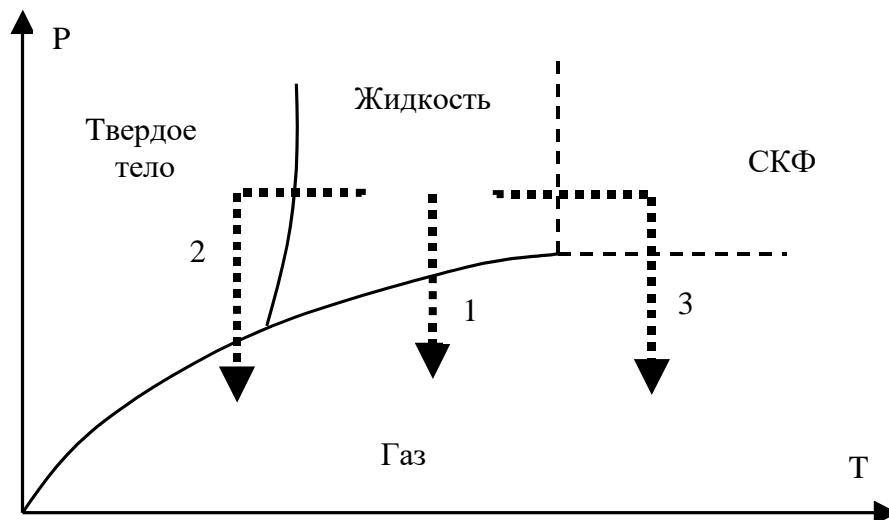


Рисунок 1. Три пути удаления растворителя из продукта

Такой способ сушки с переходом через сверхкритическое состояние (Supercritical drying) до сих пор применяют в производстве аэрогелей, при подготовке образцов для микроскопических исследований. Кроме того, он оказался востребован в микромеханике, так как микромашины в силу своих размеров чувствительны к повреждениям капиллярными силами.

Пример 2. Использование СКФ для экстракции и фракционирования

Экстракция кофеина из цельных зерен кофе с сохранением их аромата является классической промышленной технологией СКФ-экстракции. Последние 20 лет активно внедряются процессы СКФ-экстракции из ароматического и биологического сырья. Причина роста популярности технологии – уникальные параметры СКФ, обусловленные высокой растворяющей способностью (благодаря высокой плотности среды), низкой вязкостью и высоким значением коэффициента молекулярной диффузии. Кроме того, так как при нормальных условиях сверхкритический флюид – газ, то в целевом продукте отсутствует остаточная концентрация растворителя. Это

особенно актуально для пищевых продуктов (остаточная концентрация традиционно используемых растворителей в целевых продуктах может достигать десятых долей процента).

Нас, однако, больше интересует другая уникальная возможность. Изменение параметров СКФ позволяет управлять его экстракционной способностью и, в некоторых условиях, его полярностью. В результате удается организовать процессы последовательной экстракции различных компонентов. Т.е. в едином технологическом процессе один и тот же растворитель выполняет функции целого набора различных растворителей, тем самым разрешая противоречивые требования к ОЗ при экстракции.

Пример 3. Использование СКФ получения микро- и наночастиц

В основу таких технологий положен принцип изменения растворяющей способности СКФ при изменении термодинамических параметров (давление, температура). При этом растворенное вещество осаждается в форме микро- и наночастиц.

Другим направлением формирования микро- и наночастиц с использованием сверхкритического флюида является его способность к быстрому смешению с органическими растворителями и изменению растворяющей способности этого растворителя. При этом вещество из раствора преципитирует с формированием микро- и наночастиц. Оставшийся растворитель легко удаляется методами экстракции с использованием СКФ.

В обоих случаях в ОЗ создается противоречивый набор параметров. Измельчаемый продукт растворяется, для чего используется жидкость или СКФ с плотностью, близкой к плотности жидкости. А вот термодинамические параметры меняются очень быстро. Эти скорости характерны для газов и являются недостижимыми в обычных жидкостях.

Выводы

Таким образом, применение СКФ позволяет создавать в оперативной зоне следующие противоречивые наборы параметров:

1. ОЗ может переходить из жидкого состояния в газообразное, минуя переход через кипение. Возможно управление капиллярными эффектами при таком переходе.
2. В ОЗ можно реализовать технологические среды с противоречивым набором свойств. При этом плотность технологической среды будет как у жидкости, а коэффициенты диффузии в ней – почти как у газов. Это ускоряет все процессы, ограниченные диффузией. Дополнительная возможность управления процессом - можно менять «силу растворителя» изменением давления и температуры СКФ.

Список литературы

1. АРИЗ-85-В, Приложение 2, Разрешение физических противоречий - <http://www.altshuller.ru/triz/ariz85v-t2.asp>
2. Stahl, Quirin, Gerard, "Dense Gases for Extraction and Refining", Springer Verlag, 1988.