

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

А.И. Изотов, Г.В. Кильман, Р.В. Шалаев

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ РАБОТЫ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2017 года

Создана установка для работы со сверхкритическими флюидами (СКФ), получены результаты по очистке алмазной шихты с помощью сверхкритического изопропанола.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, алмазная шихта

Введение

Сверхкритический флюид – форма агрегатного состояния, в которую способны переходить многие вещества при достижении определенной температуры и давления. СКФ представляет собой нечто среднее между газом и жидкостью. Он может сжиматься, как газ, и в то же время способен растворять твердые вещества, что газам не свойственно. При этом растворяющая способность СКФ очень чувствительна к изменению температуры и давления, что делает процесс полностью управляемым [1]. А сочетание низкой вязкости и высокого коэффициента диффузии с пренебрежимо малым межфазным натяжением позволяет сверхкритическим флюидам сравнительно легко проникать в пористые среды [2]. Неудивительно, что эти интересные свойства привлекли внимание широкого круга исследователей.

Однако активно использовать СКФ стали только в конце 1980-х, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для получения СКФ относительно доступными. Именно с этого момента началось интенсивное развитие сверхкритических технологий.

Фармацевтика одной из первых обратилась к новой технологии, поскольку СКФ позволяют наиболее полно выделять биологически активные вещества из растительного сырья, сохраняя неизменным их состав [1,2]. В парфюмерии и косметике СКФ используются для извлечения эфирных масел, витаминов и фитонцидов из растительных и животных продуктов, при этом в извлеченных веществах не остается следов растворителя [1]. Новая технология нашла широкое применение в пищевой промышленности [2]. Радиохимия использует СКФ для решения экологических задач [1]. Ранее упомя-

нудое свойство флюидов – изменять растворяющую способность при повышении давления – успешно используется в полимерной химии.

Учитывая все вышесказанное, а также то, что СКФ-технологии зачастую оказываются дешевле в применении, чем традиционные, нетрудно понять, почему интерес к СКФ не угасает уже несколько десятилетий. Вещества в сверхкритическом состоянии находят все новые сферы применения, а установки для их получения постоянно совершенствуются.

В данной статье описана конструкция и принцип действия созданной нами лабораторной установки для работы с СКФ. Она предназначена для проведения экспериментов со сравнительно небольшими объемами рабочего вещества и отличается достаточной точностью, надежностью и безопасностью. В работе также приведены экспериментальные результаты по очистке алмазной шихты, полученные с помощью данной установки.

Описание установки и методика эксперимента

Схема разработанной установки показана на рис. 1. Подобная установка (с некоторыми отличиями, которые будут отмечены далее) и методика работы с ней описаны в [3].

Установка состоит из камеры высокого давления с нагревателем и термоизоляцией 1. Температура в ходе эксперимента контролируется и автоматически поддерживается в заданном диапазоне контроллером 4 («Termotest-04/2»), имеющим диапазон 0–1000°C и погрешность $\pm 1^\circ\text{C}$. Контроль давления осуществляется с помощью манометра 7 типа МТИ с диапазоном 0–250 kgf/cm².

Предварительная установка напряжения на нагревателе производится регулируемым автотрансформатором 6. Для сброса избыточного давления служит вентиль тонкой регулировки 10. Он позволяет более точно выходить в рабочий режим, не прерывая эксперимента, и поддерживать нужное значение давления в течение всего заданного промежутка времени. Наличие этого вентиля и является основным отличием нашей установки от той, что описана в работе [3].

Устройство камеры высокого давления подробно показано на рис. 2.

Камера 1 изготовлена из жаропрочной нержавеющей стали. Поверх камеры надет нагреватель 2 с термоизоляцией. В камеру вставлен поддерживающий стакан 3, также выполненный из жаропрочной нержавеющей стали, со стеклянной пробиркой 4, в которой при эксперименте находится обрабатываемый образец. Стакан предназначен для сохранения образца в случае разрушения пробирки во время нагрева.

Перед началом эксперимента камера герметично закрывается крышкой 5. Герметичность крышки и отводной трубки обеспечивается медными прокладками 6 и 7.

Методика работы с описанной установкой достаточно проста. Эксперимент проводится следующим образом. В стеклянную пробирку загружается образец, предназначенный для обработки. Пробирка и камера заполняются рабочим веществом (нами использовался изопропанол). Его количество оп-

ределяется экспериментально, аналогично тому, как это сделано в работе [4], но с небольшим запасом, чтобы далее иметь возможность более точно отрегулировать давление, дозированно сбрасывая его при помощи вентиля тонкой регулировки.

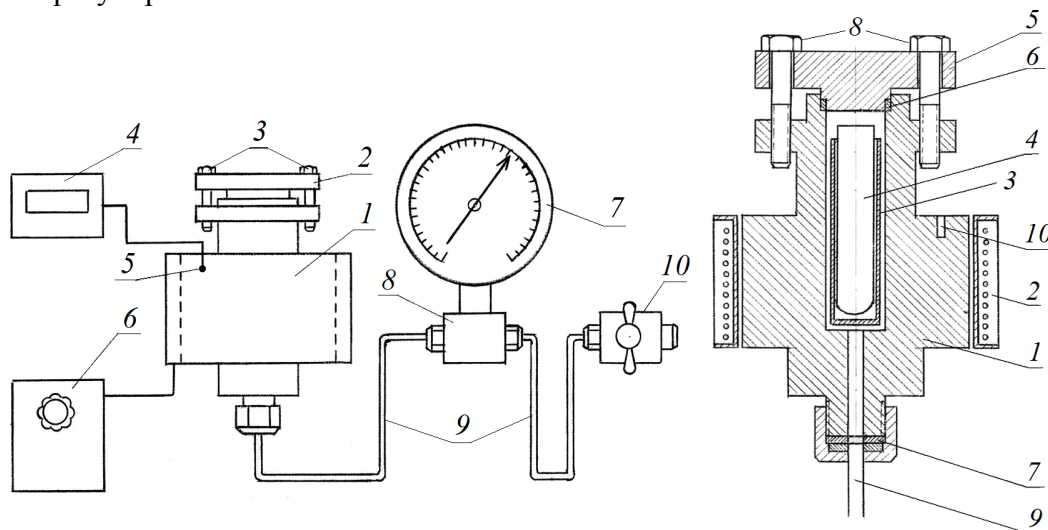


Рис. 1. Схема установки для работы со сверхкритическими флюидами: 1 – камера высокого давления с нагревателем и термоизоляцией; 2 – крышка камеры; 3 – болты крепления крышки; 4 – контроллер температуры; 5 – термопара; 6 – регулируемый автотрансформатор; 7 – манометр; 8 – тройник; 9 – трубки высокого давления; 10 – вентиль тонкой регулировки

Рис. 2. Схема устройства камеры высокого давления: 1 – корпус; 2 – нагреватель с теплоизоляцией; 3 – стальной стакан; 4 – стеклянная пробирка; 5 – крышка; 6, 7 – медные прокладки (уплотнитель); 8 – болты крепления крышки; 9 – отводящая трубка; 10 – канал для термопары

Затем камера закрывается крышкой и включается нагреватель. Скорость нагрева регулируется при помощи ступенчатой подачи напряжения на печь. При постоянном контроле давления температура доводится до заданного значения, после чего автоматически поддерживается контроллером.

Заданные температура и давление поддерживаются в течение необходимого промежутка времени, затем нагреватель выключается и производится охлаждение образца. После охлаждения крышку камеры открывают, извлекают пробирку, и образец передают на дальнейшее исследование.

Камера позволяет работать с температурами до 300°C и давлением до 200 kgf/cm².

Результаты эксперимента и их обсуждение

Алмазную шихту в стеклянной пробирке помещали в камеру высокого давления, как описано выше. Образцы обрабатывали в сверхкритическом изопропанолe при температуре 240°C и давлении 55 atm в течение 6 h. В некоторые из образцов добавляли до 20% H₂O.

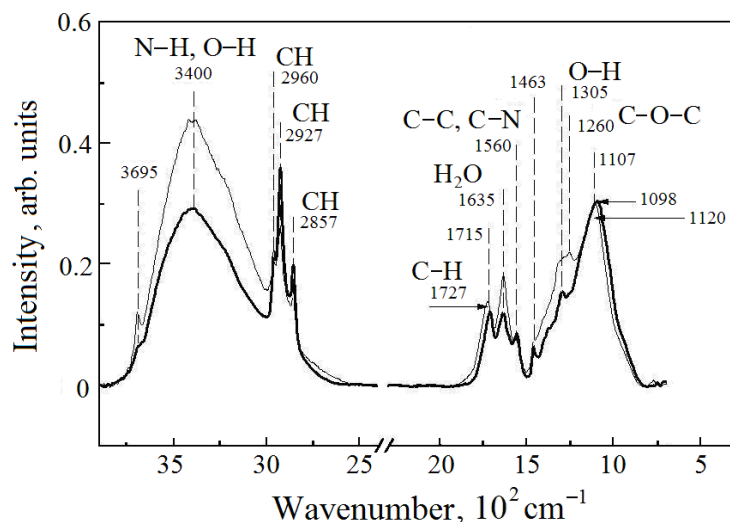


Рис. 3. Спектры инфракрасного поглощения алмазной шихты до (—) и после (---) обработки

Спектры инфракрасного поглощения образцов, полученные до и после обработки, показаны на рис. 3. Спектры демонстрируют наличие различных полос поглощения, характерных для связей C–H, N–H, O–H и пр. [4,5], из которых состоит оболочка алмазных нанокристаллитов. Из рисунка видно, что после обработки СКФ наблюдается заметное уменьшение интенсивности полос инфракрасного поглощения кислородсодержащих связей. Это свидетельствует об эффективном травлении оболочки кристаллитов в процессе обработки.

Типичные спектры комбинационного рассеяния (Raman) алмазной шихты в интервале волновых чисел $1100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ приведены на рис. 4. Спектр состоит, как минимум, из четырех компонент с максимумами примерно на 1220 cm^{-1} (трансполиацетиленовые цепочки – ТРА), 1322 cm^{-1} (алмазная фаза) 1500 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} (sp^2 -гибридизированный углерод), которые характери-

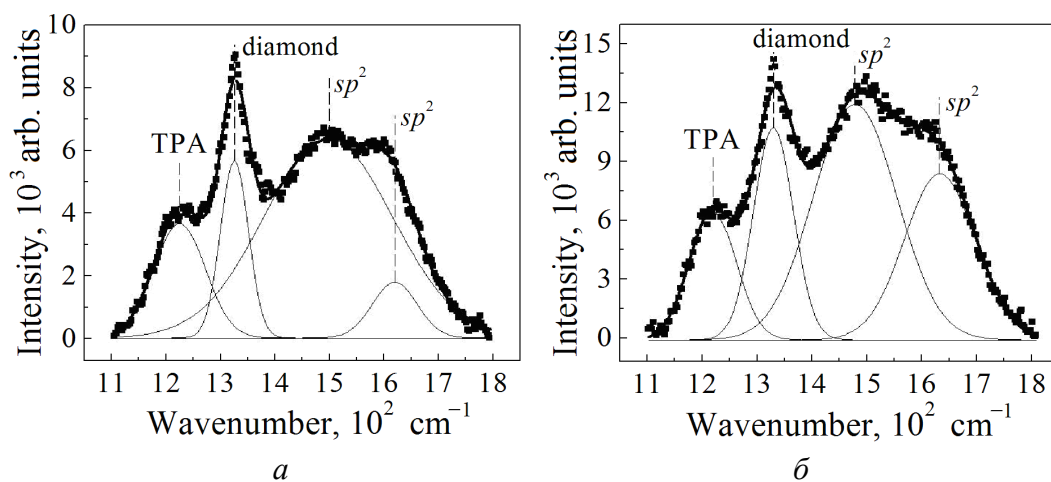


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния алмазной шихты до (а) и после (б) обработки

зуют объем и поверхность алмазных кристаллитов. Характерные полосы спектров комбинационного рассеяния ультрадисперсных алмазов подробнее рассмотрены в работах [4,6,7].

Сравнивая спектры исходного и обработанного образцов, нетрудно заметить, что после обработки в сверхкритическом изопропанолe наблюдается заметное увеличение полуширины алмазной линии (рис. 4,б). Это связывается с уменьшением размеров нанокристаллитов алмаза за счет стравливания поверхностного дефектного слоя, что говорит об эффективности примененного метода обработки.

Выводы

Показана эффективность созданной нами установки для работы с СКФ. По результатам эксперимента также можно заключить, что предлагаемая методика очистки алмазной шихты в сверхкритическом изопропанолe с помощью данной установки не только эффективна, но и достаточно проста в применении. Очевидно, что описанный метод имеет явные преимущества по сравнению с использованием агрессивных горячих кислотных сред в течение длительного времени [8,9].

1. *А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова*, Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева № 4, 249 (2012).
2. *Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков*, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **1**, № 1, 27 (2006).
3. *С.П. Губин, Е.Ю. Буслаева*, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **4**, № 4, 73 (2009).
4. *V.V. Uglov, V.I. Shimanski, D.P. Rusalsky, M.P. Samtsov*, Journal of Applied Spectroscopy **75**, 546 (2008).
5. *M.V. Baidakova, Yu.A. Kukushkina, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, D.A. Kirilenko, V.V. Sokolov, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul', B. Zousman, O. Levinson*, Physics of the Solid State **55**, 1747 (2013).
6. *A.C. Ferrari, J. Robertson*, Phys. Rev. **B63**, 121405 (2001).
7. *A.C. Ferrari*, Solid State Commun. **143**, 47 (2007).
8. *В.Ю. Долматов*, Успехи химии **76**, 375 (2007).
9. *В.Г. Суцев, В.Ю. Долматов, В.А. Марчуков, М.В. Веретенникова*, Сверхтвердые материалы № 5, 16 (2008).

A.I. Izotov, G.V. Kilman, R.V. Shalaev

LABORATORY FACILITY FOR WORKING WITH SUPERCRITICAL FLUIDS

The facility for working with supercritical fluids was developed, and the results of purification of the diamond blend with the help of supercritical isopropanol were obtained.

Keywords: supercritical fluid, diamond blend

Fig. 1. Scheme of installation for work with supercritical fluids: 1 – high pressure chamber with heater and thermal insulation; 2 – the camera cover; 3 – cover fixing bolts; 4 – temperature controller; 5 – thermocouple; 6 – adjustable autotransformer; 7 – manometer; 8 – T-piece; 9 – tubes of high pressure; 10 – fine adjustment valve

Fig. 2. Scheme of high pressure chamber: 1 – housing; 2 – heater with thermal insulation; 3 – steel beaker; 4 – glass tube; 5 – cover; 6, 7 – copper gasket (gasket); 8 – cover fixing bolts; 9 – outlet tube; 10 – thermocouple channel

Fig. 3. Infrared absorption spectra of diamond blend before (—) and after (—) treatment

Fig. 4. Raman spectra of diamond blend before (a) and after (b) treatment