

Рекомендована д.ф.н., професором Д.І.Дмитрієвським

УДК 54-732

ЗАСТОСУВАННЯ МІКРОХВИЛЬОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

В.І.Чуєшов, О.Ю.Волошко, О.В.Шишкін, Д.С.Софронов

Національний фармацевтичний університет
ДНУ НТК “Інститут монокристалів”

Розглянута можливість застосування вакуумних мікрохвильових технологій для зневоднення (сушіння) різних сполук та матеріалів, а також чищення і стерилізації у плазмі НВЧ-розряду.

Останнім часом значна увага приділяється дослідженню процесів, що перебігають під впливом мікрохвильової енергії, і розробці на її базі промислових технологій [2, 10, 13, 19]. У хімічній технології, крім одержання нових матеріалів, необхідне удосконалення наявних технологічних способів та прийомів при реалізації синтезу сполук. Основними методами впливу на фізико-хімічні процеси є використання акустичних, електричних, магнітних полів, а також підвищені температури, що досягаються при проведенні процесів у замкнутих системах під високим тиском (автоклави) [13, 19]. Це привело у другій половині 20 століття до виникнення нових областей хімії — лазерної хімії, плазмохімії, фотохімії, хімії високих тисків.

Проте, незважаючи на різноманітність способів впливу на перебіг фізико-хімічних процесів, нагрівання залишається практично основним способом прискорення хімічних реакцій у хімічній технології. При традиційних способах нагрівання, таких як конвективний, радіаційний та контактний нагрів матеріалу здійснюється від його поверхні в більш глибокі шари. Якщо його теплопровідність невисока (що характерно для більшості речовин), то термообробка відбувається повільно з локальним перегрівом поверхні [19].

Для інтенсифікації нагрівання різних матеріалів з низькою теплопровідністю застосовується електричний струм високої частоти, коли об'єкт, що нагрівається, розміщується між пластинами конденсатора. Струми, що виникають в об'єкті при накладенні електромагнітного поля, приводять до його нагрівання [2].

Завдяки резонансному поглинанню НВЧ-енергії більшістю органічних сполук спостерігається не тільки прискорення взаємодії між органічними сполуками, але і змінюється механізм взаємодії

[19]. Нерідко перебіг реакції між органічними сполуками з метою одержання того чи іншого продукту можливий тільки в умовах мікрохвильового поля. Ще один напрямок мікрохвильової хімії — плазмова хімія, а точніше проведення хімічних реакцій в умовах “холодної” плазми [12-15, 17-20]. Проведення таких процесів характеризується дуже високими швидкостями.

Область застосування мікрохвильової енергії в хімії та фармації багатогранна. Основну увагу в роботі буде приділено зневодненню (сушінню) різних сполук та матеріалів у мікрохвильовому полі, а також очищенню і стерилізації під дією плазми НВЧ-розряду медичного скляного посуду.

Взаємодія мікрохвильової енергії з діелектриком

Мікрохвильова енергія — електромагнітне випромінювання в частотному діапазоні від 0,3 до 300 ГГц. На практиці в основному використовуються пристрої, що працюють з частотою 2,45 ГГц, яка обрана з технічних причин, щоб не перекривати інші телекомунікаційні пристрої, які використовуються у техніці. Принцип застосування НВЧ-енергії базується на ефективному нагріванні матеріалу за рахунок ефекту діелектричного нагрівання, що, у свою чергу, залежить від здатності речовини поглинати НВЧ-енергію, обумовлену її діелектричними характеристиками. НВЧ-випромінювання взаємодіє з речовинами незалежно від їхнього агрегатного стану.

Здатність речовини конвертувати електромагнітне випромінювання в тепло при визначеній частоті і температурі визначається параметром $\operatorname{tg}\delta$ [1]:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

де: ε'' — діелектричні втрати, пов'язані з переходом електромагнітного випромінювання в теплову енергію;

ε' — діелектрична постійна, обумовлена здатністю молекули поляризуватися в електромагнітному полі і є мірою того, скільки енергії матеріал може розсіяти у формі теплоти.

Відповідно, чим вище у сполуки значення $\operatorname{tg}\delta$, тим інтенсивніше буде поглинання, а, отже, швид-

ше нагрівається речовина. Глибина проникнення НВЧ-випромінювання у матеріал характеризується параметром δ (глибина скін-шару) [21]:

$$\delta = \frac{\lambda \sqrt{\varepsilon'}}{\pi \varepsilon''},$$

де λ — довжина хвилі у вільному просторі, м.

Однак варто розуміти, що величина δ характеризує глибину проникнення лише в першому наближенні, тому що електромагнітне поле присутнє і на більшій відстані від поверхні об'єкта, а його енергія може виявитися достатньою для здійснення необхідного теплового впливу. Крім того, ε' і $\operatorname{tg} \delta$ є функціями температури, при яких під впливом НВЧ-випромінювання величина скін-шару може змінюватися.

Найбільш широко НВЧ-енергія використовується для видалення води з різних матеріалів (сушіння). Одним із способів здійснення зневоднювання — сушіння при зниженому тиску. Цей метод відкриває широкі можливості для використання мікрохвильової енергії. Важливою особливістю роботи вакуумних НВЧ-камер є те, що потужність, яка вводиться, обмежена пробивною надчастотною напругою у вакуумі. При зменшенні тиску пробивна напруга різко знижується. Коли електричне поле перевищить деяку критичну величину, тоді виникає дуговий розряд (холодна плазма). Щоб уникнути цього, необхідно вибирати робочий тиск у камері подалі від області, що відповідає мінімальному значенню пробивної напруженості електричного поля.

Зневоднення (сушіння) у мікрохвильовому полі

Зневоднення (сушіння) різних сполук та матеріалів у мікрохвильовому полі відоме ще з середини минулого століття. Загалом цю термінологію можна відносити як до кристалогідратів, так і до сполук та матеріалів, в яких вода знаходиться в адсорбованому стані або в міжкристалічному просторі. Особливістю проведення процесу зневоднення є те, що обробці в мікрохвильовому полі можуть піддаватися високодисперсні матеріали (порошки). Причому основний матеріал, що піддається сушінню, сам по собі мікрохвильове випромінювання практично може не поглинати, так що розігрів зразка і видалення з нього води буде пов'язано тільки зі здатністю молекул води поглинати НВЧ-енергію. Як тільки води в зразку не залишається, його нагрів може значно зменшуватися або взагалі припинятися.

Якщо раніше НВЧ-енергію використовували для сушіння різних сполук і матеріалів, в яких вода знаходилася в адсорбованому стані на поверхні часток, то останнім часом значна увага приділяється розкладанню різних гідратів, в яких молекула води є структурним елементом, а її видалення приводить до зміни початкової структури сполук [3, 5, 6, 8, 11, 12].

Як встановлено [12], поглинання мікрохвильової енергії відбувається на дефектах, що, з одного боку, сприяє локалізації енергії в зоні перебігу процесу розкладання гідрату. З іншого боку, під дією НВЧ відбувається утворення більшої кількості центрів зародкоутворення, а також значно прискорюється їхній ріст у порівнянні з традиційними методами сушіння при всіх інших рівних умовах, що, власне, і сприяє більш швидкому проведенню процесу зневоднення під дією мікрохвильового випромінювання.

У ЗАТ “Технологічний парк “Інститут монокристалів” (м. Харків) проводяться дослідження процесів, що відбуваються під дією мікрохвильового випромінювання (зневоднення, концентрування розчинів, синтез органічних та неорганічних сполук, процеси, що перебігають у плазмі НВЧ-розряду та ін.). Об'єкти дослідження — органічні і неорганічні кристалогідрати, вихідні солі, а також різні фармацевтичні препарати, лікарська рослинна сировина.

Сполучення вакуумних та мікрохвильових технологій реалізовано у вакуумно-мікрохвильовій установці “ФАРМА-МІКРО” з автоматичною системою контролю та керування технологічним процесом, призначеній для зневоднювання різних сполук та матеріалів хімічного і фармацевтичного застосування. Процес зневоднення проводиться в умовах знижених тисків (20-50 мм рт. ст.) у температурному діапазоні від 25 до 100°C. Встановлено, що зневоднення різних сполук (йодидів натрію та цезію, амінокапронової кислоти, дифосфорного ефіру тіаміну, глюконату кальцію та ін.) і різних матеріалів у мікрохвильовому полі дозволяє в кілька разів прискорити реалізацію процесу зневоднення.

Останнім часом особливо актуальне сушіння різних фітопрепаратів. Особливість їхнього сушіння полягає в необхідності висушування великих об'ємів рослинного матеріалу, що містить до 85% води.

Обробка діелектриків у плазмі НВЧ-розряду

НВЧ-енергію можна використовувати не тільки як джерело нагрівання для різних процесів, але і для одержання плазми НВЧ-розряду, на основі якої можлива розробка принципово нових енергозберігаючих технологій обробки матеріалів. Одним з таких напрямків є очищення поверхонь діелектриків від забруднень, у тому числі виробів зі скла [9]. Застосування плазми для очищення і травлення матеріалів дозволяє замінити дорогі рідинні реагенти на більш дешеві газу, збільшити продуктивність процесів, підвищити їхню роздільну здатність, а також автоматизувати процес обробки. Варто враховувати, що у випадку можливості хімічної взаємодії між іонами, що бомбардують, і поверхнею матеріалу, що обробляється, можливе збільшення швидкості травлення за рахунок утворення летких сполук.

В області низьких тисків (5-15 мм рт.ст.) під дією мікрохвильового випромінювання відбувається “запалювання” НВЧ-розряду або холодної плазми. Енергія заряджених часток НВЧ-розряду складає близько 8-10 еВ (1 еВ відповідає 11000°C) [4, 9].

Відомо [4, 7, 9], що між плазмою та контактуючою поверхнею встановлюється різниця потенціалів U близько $3T_i$. Енергія прискорених іонів у такому електричному полі досягає $E=eC^2U$, де: e — заряд електрона; Z — заряд іона. У такій плазмі з параметрами n_e близько 10^{11} см⁻³ та T_i близько 10 еВ енергії достатньо для розпилення моношарів з поверхні, що обробляється. Обробка поверхні іонізованими частками дозволяє не тільки очистити поверхню від забруднень, але і провести її повну стерилізацію, що особливо актуально для медицини та фармацевтичної промисловості.

ВИСНОВКИ

Таким чином, мікрохвильові технології можуть бути впроваджені в хімічну та фармацевтичну промисловості для застосування на різних технологічних етапах виробництва. Їх впровадження допоможе прискорити технологічні процеси отримання різних хімічних сполук та фармацевтичних субстанцій.

Безсумнівно, у найближчому майбутньому мікрохвильові технології будуть широко застосовуватися як у лабораторних, так і в промислових масштабах. Швидкість і відносна простота реалізації, енергозбереження та економічність мікрохвильових технологій дозволять оптимізувати багато технологічних процесів одержання та обробки речовин і матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. *Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов.* — Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1983. — 140 с.
2. Бердоносков С.С. // *Сороссовский образовательный журн.* — 2001. — Т.7, №1. — С. 32-38.
3. Бердоносков С.С. // *Журн. физ. химии.* — 1995. — Т. 69, №4. — С. 731-734.
4. Бериша Р. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой.* — М.: Мир, 1984. — 335 с.
5. Билобродов В.М. *Водородная связь: внутримолекулярное взаимодействие.* — М., 1991. — 520 с.
6. Билобродов В.М. *Водородная связь: межмолекулярное взаимодействие.* — М., 1995. — 515 с.
7. Браун С. *Элементарные процессы в плазме газового разряда.* — М.: Гос. изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. — 240 с.
8. Грагеров И.П. *Водородная связь и быстрый протонный обмен.* — М., 1978. — 215 с.
9. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. *Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов.* — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 263 с.
10. Диденко А.Н., Зверев Б.В. *СВЧ-энергетика.* — М.: Наука, 2000. — 265 с.
11. Ляхов Н.З., Болдырев В.В. // *Успехи химии.* — 1972. — Т. 41, №10. — С. 1961-1977.
12. Макалун В.Н. *Химия неорганических гидратов.* — Мн: Наука и техника, 1985. — 246 с.
13. *Применение низкотемпературной плазмы в химии: Сб. статей // Под ред. Л.С.Полака.* — М.: Наука, 1981. — 170 с.
14. Kang Seun-Youn. // *J. Electrochem. Soc.* — 2001. — Vol. 148, №5. — P. 337-340.
15. Kim San Hoon, Ju Sup-Youl, Hwang Jae Hee et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* — Pt. 1. — 2003. — Vol. 42, №4A. — P. 1581-1585.
16. Li Xi, Ling Li, Hua Xuefeng et al. // *J. Vac. Sci. and Technol. A.* — 2003. — Vol. 21, №1. — P. 284-293.
17. Li Xi, Hua Xuefeng, Ling Li et al. // *J. Vac. Sci. and Technol. A.* — 2002. — Vol. 20, №6. — P. 2052-2061.
18. Okress C. *Microwave power engineering.* — New York and London, 1968. — Vol. 2. — P. 240.
19. Okress C. *Microwave power engineering.* — New York and London, 1968. — Vol. 3. — P. 159-182.
20. Rutberg Ph. G. // *Plasma Phys. and Contr. Fusion.* — 2003. — Vol. 45, №66. — P. 957-969.
21. Voloshko A. Yr., Grinev B.V., Goriletski V.I. et al. // *Functional Materials.* — 2004. — Vol. 11, №3. — P. 571-574.

УДК 54-732

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИИ И ФАРМАЦИИ

В.И.Чуешов, А.Ю.Волошко, О.В.Шишкин, Д.С.Софронов
Рассмотрена возможность применения вакуумных микроволновых технологий для обезвоживания (сушки) разных веществ и материалов, а также очистки и стерилизации в плазме СВЧ-разряда.

UDC 54-732

THE APPLICATION OF THE MICROWAVE TECHNOLOGY IN CHEMISTRY AND PHARMACY

V.I.Chuyeshov, A.Yu.Voloshko, O.V.Shishkin, D.S.Sofronov
The possibility of applying of the vacuum microwave technologies for dewatering (drying) of different substances and materials, as well as the purification and sterilization under the exposure of SHF-discharge plasma have been considered.