

АНОМАЛЬНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Горбачев Н. С.

Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ (ДИТИ НИЯУ МИФИ), Димитровград, e-mail: n-gorbachev@bk.ru

Аннотация: в статье затронута проблема аномальной растворимости органических и неполярных молекул в сверхкритической воде, а также проблема практического приложения данного явления. Рассмотрены основные физические свойства воды: плотность, валентный угол, дипольный момент; запасы на планете; роль для человека. Проанализирована фазовая диаграмма воды: процессы, позволяющие перевести воду в сверхкритическое состояние. Рассмотрены свойства сверхкритической воды. Описаны критические ряды веществ, имеющих потенциал использования в промышленном масштабе. Сделаны выводы о возможности практического применения сверхкритической воды и углекислого газа в промышленности. Представлено теоретическое обоснование увеличения растворимости органических и неполярных молекул в полярном растворителе (H_2O), находящемся в сверхкритическом состоянии: разрушение термически нестойких водных кластеров и увеличение активной поверхности диполя за счет возрастания распределения водородных связей по всему объему флюида. Рассмотрены перспективные направления применения сверхкритического состояния вещества в науке и промышленности: растворитель и экстрагент; среда для проведения реакций окисления и восстановления; база для утилизации опасных горючих отходов путем безопасного и контролируемого окисления с последующим удалением огарка; дезактивация предметов, загрязненных радиоактивными веществами, путем более эффективного связывания радиоактивных элементов в комплексные соединения с органическими лигандами.

Ключевые слова: вода, сверхкритическое состояние воды, углекислый газ, фазовая диаграмма, водородная связь, кластер.

ANOMALOUS SOLUBILITY OF ORGANIC AND NONPOLAR MOLECULES IN SUPERCRITICAL WATER AND ITS APPLICATION IN SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS

Gorbachev N. S.

Dimitrovgrad Engineering and Technological Institute (DITI MEPhI), Dimitrovgrad, e-mail: n-gorbachev@bk.ru

Annotation: the article deals with the problem of abnormal solubility of organic and nonpolar molecules in supercritical water, as well as the problem of practical application of this phenomenon. The main physical properties of water are considered: density, valence angle, dipole moment; reserves on the planet; role for humans. The phase diagram of water is analyzed: the processes that make it possible to transfer water to a supercritical state. The properties of supercritical water are considered. The critical properties of a number of substances with the potential for use on an industrial scale are described. Conclusions are drawn about the possibility of practical application of supercritical water and carbon dioxide in industry. A theoretical justification for increasing the solubility of organic and nonpolar molecules in a polar solvent (H_2O) in a supercritical state is presented: the destruction of thermally unstable water clusters and an increase in the active surface of the dipole due to an increase in the distribution of hydrogen bonds throughout the fluid volume. Promising areas of application of the supercritical state of matter in science and industry are considered: solvent and extractant; environment for conducting oxidation and reduction reactions; base for disposal of hazardous combustible waste by safe and controlled oxidation with subsequent removal of the stub; decontamination of objects contaminated with radioactive substances by more efficient binding of radioactive elements into complex compounds with organic ligands.

Keywords: water, supercritical state of water, carbon dioxide, phase diagram, hydrogen bond, cluster.

Вода с точки зрения жизни на планете Земля является необходимым компонентом, выполняя различные биологические роли. Её значимость по мере развития жизни в целом и человеческого общества в частности росла и продолжает увеличиваться. Практически все отрасли промышленности используют воду в качестве важного компонента производственного цикла.

Такая разносторонность и универсальность обеспечивается за счет не только разнообразия как физических, так и химических свойств данного вещества, но и большого количества на планете. Общий объем воды на Земле составляет свыше $1,4 \cdot 10^{21}$ литров [1], что с учетом плотности является примерно 1/4000 частью от массы Земли.

Химические и физические свойства зависят от их фазового состояния. Изменяя внешние параметры, температуру и давление, можно осуществлять фазовые переходы, в результате которых наблюдаются скачкообразные изменения свойств. Если же в процессе исследования или промышленного производства требуются плавные изменения физических и химических свойств, то внешние условия необходимо изменять в пределах существования конкретных фаз.

Вода (H_2O) представляет собой высокополярную молекулу. Максимальная плотность, равная 1 г/см^3 , достигается в температурном интервале 276,95-277,35 К. Валентный угол равен $104,45^\circ$, дипольный момент составляет 1,84 Д [1].

Рассмотрим фазовую диаграмму воды (рис. 1) [1] – график в координатах Р-Т, выражающий зависимость состояния системы и фазовых равновесий от внешних условий (давление и температура).

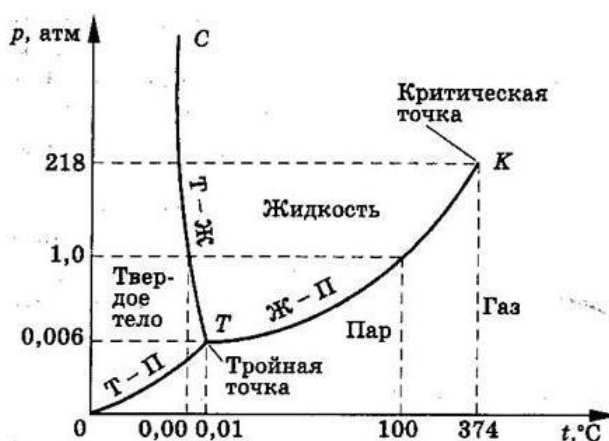


Рисунок 1 – фазовая диаграмма воды

На диаграмме (рис. 1) представлены области существования твердой, жидкой, газовой фаз воды и границы (линии фазового перехода), отделяющие их друг от друга. Также на графике имеется тройная точка – совокупность конкретных значений Р и Т для каждого вещества, при которых в равновесии находятся одновременно 3 фазы (в случае однокомпонентной системы) и система инвариантна [1].

Однако не все фазы отделены полностью друг от друга линиями фазового перехода. В некоторых случаях эта линия может обрываться, оканчиваясь критической точкой. С ростом Т и Р,

приближаясь к критическим параметрам, давление пара воды будет увеличиваться, и, следовательно, будет расти его плотность массы. Одновременно плотность массы жидкой фазы из-за ее расширения будет уменьшаться. В момент достижения критических параметром температуры и давления плотности массы жидкости и пара станут одинаковыми, и граница раздела двух фаз исчезнет. Температура, при которой наблюдается данное явление, называется критической ($T_{\text{крит}}$), а давление – критическим ($P_{\text{крит}}$). Для воды эти показатели следующие: $T_{\text{крит}} = 647,096 \text{ К}$, $P_{\text{крит}} = 217,755 \text{ атм.}$ [2]

При температуре, выше критической, исчезают обе фазы (не существует фазовой границы жидкость-пар). В закрытой системе и параметрах, выше критических, существует единственное состояние вещества, называемое сверхкритической фазой или сверхкритическим флюидом. Данная фаза занимает весь объем замкнутой системы [3].

Систематические исследования воды при высоких P и T начались в середине 20-го века. На начальном своем этапе они сформировали огромный пласт фундаментальных знаний [3].

Вода в сверхкритическом состоянии представляет собой нечто среднее между жидкостью и газом. Все сверхкритические флюиды, которых обнаружилось немалое множество у разных классов химических веществ, имеют низкую вязкость, высокий коэффициент диффузии [3].

Примеры веществ, способных переходить в сверхкритические флюиды, представлены в таблице (табл. 1) [4].

Таблица 1 – критические параметры различных веществ.

Вещество	Молярная масса	Критическая температура, $T_{\text{крит}}$	Критическое давление, $P_{\text{крит}}$	Критическая плотность, $\rho_{\text{крит}}$
	г/моль	К	МПа (атм.)	г/см ³
Диоксид углерода (CO_2)	44,01	303,9	7,38 (72,8)	0,468
Вода (H_2O)	18,015	647,096	22,064 (217,755)	0,322
Метан (CH_4)	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
Этан (C_2H_6)	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
Метанол (CH_3OH)	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276
Ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	58,08	508,1	4,70 (46,4)	0,278

Аммиак (NH ₃)	17,03	405,3	11,35 (115,7)	0,322
Ксенон (Xe)	131,29	289,5	5,84 (58,4)	1,110

Проанализировав представленные данные, можно сделать вывод, что перевод воды в сверхкритическое состояние в виду больших сравнительных значений критических параметров осуществляется куда более энергозатратно. Однако лишь вода и углекислый газ находятся в окружающей среде в количествах, пригодных для использования в промышленных масштабах. Также этим вещества являются наиболее термически устойчивыми к разложению и к окислению, что нельзя сказать об органических веществах, которые при высоких температурах могут претерпевать необратимые изменения.

В критической точке флюид H₂O имеет плотность 0,322 г/см³ (табл.1) [4]. При постоянной температуре и увеличивающемся давлении плотность изменяется непрерывно (рис. 2).

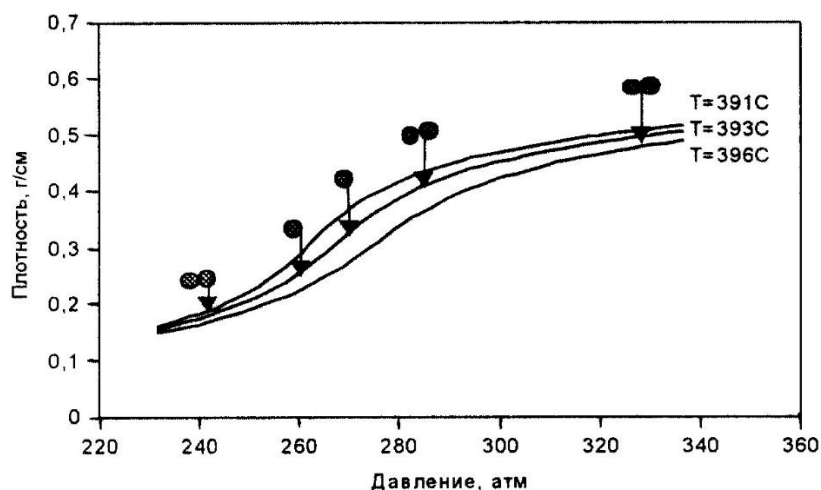


Рисунок 2 – зависимость плотности сверхкритической воды от P (T=const)

Переходя в сверхкритическое состояние, вода занимает так называемое «транзитное» положение по отношению к своей жидкой и газовой фазе. Она приобретает свойства, кардинально отличающиеся от тех, что наблюдаются в других фазах [4]. Экспериментально установлено, что вода в критической области приобретает особенность, не характерную для полярной молекулы: растворение неполярных веществ в ней увеличивается, а полярных, в частности неорганических солей, уменьшается. При достаточно высоком давлении вода в сверхкритическом состоянии обладает хорошей растворяемостью неполярных органических молекул и неограниченной смешиваемостью с газами: O₂, N₂, Cl₂, H₂ и другими [5].

С увеличением температуры при давлении 250 атмосфер, которое больше критического, диэлектрическая проницаемость воды и неорганическая растворяемость падают, а органическая растворяемость, наоборот, возрастает до максимального значения и сохраняется 500°C с небольшим понижением (рис. 3) [6].



Рисунок 3 –свойства воды при $P = 250$ атм.

Диэлектрическая проницаемость воды при 293,15 К равна 80,22 [7]. Экспериментально выведенное понижение диэлектрической проницаемости воды в сверхкритическом состоянии говорит о том, что в данном веществе, исходя из закона Кулона, сила взаимодействия заряженных частиц больше, чем при условиях, близких к стандартным:

$$F = \frac{1}{4 * \pi * \epsilon_{\alpha}} * \frac{|q_1 * q_2|}{r_{12}^2}$$

где q_1, q_2 – величина зарядов; r_{12} – расстояние между зарядами; ϵ_{α} – диэлектрическая проницаемость.

Между полярными молекулами воды возникает диполь-дипольное взаимодействие, проявляющееся в кулоновском притяжении, образуются водородные связи. Это приводит к ассоциации их и объединению в кластерные системы, которые достигают своих максимальных размеров при 3,8-4,2 °C в условиях нормального атмосферного давления, что соответствует максимуму плотности, равной 1 г/см³. Активность воды как растворителя характеризуется не числом водородных связей, а их распределением по объему [3].

Каждая молекула воды как постоянный диполь обладает активной поверхностью, позволяющей участвовать ей в Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях с другими веществами, имеющие электромагнитную природу. Неполярные молекулы в определенных небольших количествах при растворении в воде взаимодействуют с полярным растворителем, образуя гомогенную систему. Это становится возможным, так как в неполярных системах, в виду наличия электронов, неизбежны квантовомеханические флуктуации электронной плотности. В результате данного процесса образуются мгновенные диполи, характеризующийся малым временем жизни. При влиянии активной поверхности постоянного диполя на неполярную молекулу флуктуации электронной плотности становятся значительно большими и их количество в системе в

целом увеличивается. Это приводит к образованию наведенного диполя, способного участвовать в дисперсионном взаимодействии. Неполлярная молекула приобретает мгновенный заряд, что позволяет полярному растворителю «схватиться» за неё. Чем больше молекул растворителя обладают максимальной активной поверхностью, тем большее количество неполярных молекул может раствориться.

Объединяясь в структуры, образуя кластерные системы, активная поверхность диполя уменьшается, что приводит к понижению растворяемой способности неполярных веществ. Максимальный показатель активной поверхности достигается при существовании постоянного диполя как отдельной молекулы, а именно при отсутствии взаимодействия с другими молекулами растворителя [3]. При температуре, характерной для максимальной плотности воды, то есть для более плотной упаковки молекул в кластеры, растворимость неполярных веществ минимальна. Это характерно для большинства молекул.

При повышении температуры происходит разрушение термически неустойчивых кластеров, равновесие реакции смещается влево (рис. 4), что приводит к увеличению активной поверхности диполя в результате высвобождения из кластерной структуры [3]. Частота флуктуаций электронной плотности находится в прямой зависимости от температуры. Все это приводит к возрастанию наведенного эффекта диполя воды в отношении неполярных структур.

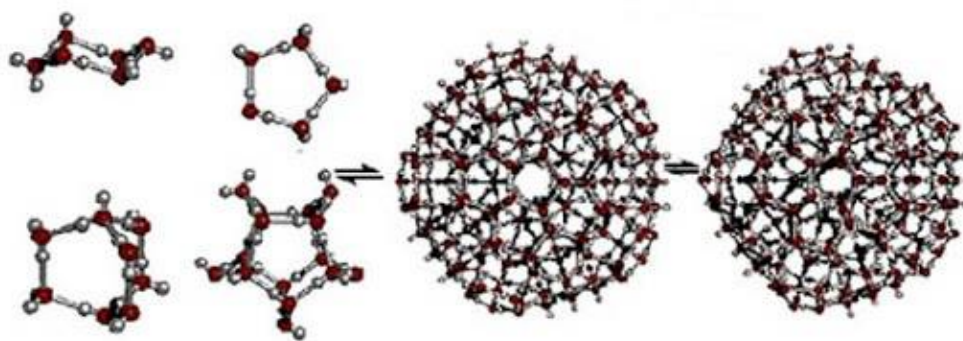


Рисунок 4 – равновесие в кластерных системах воды

Переходя в сверхкритическое состояние, молекулы воды в наименьшей степени способны объединяться в структуры за счет водородных связей. Вероятность образования водородных связей при критической температуре составляет 0,29-0,30, что составляет примерно половину водородных связей при стандартной температуре [3]. Тем самым наблюдается максимальное значение активности диполя; растворимость неполярных молекул увеличивается и достигает своего максимума именно тогда, когда растворитель находится в сверхкритической фазе.

Накопленный за более чем полвека пласт фундаментальных знаний о сверхкритическом состоянии вещества позволяет произвести интеграцию данного фазового состояния в различные

технологические процессы, в которых флюиды могут быть использованы в качестве растворителя, среды для проведения химических реакций, экстрагента. Для данных целей подходят сверхкритические флюиды воды и диоксида углерода. В виду того что критические параметры воды куда больше, чем у углекислого газа, предпочтительнее использовать в промышленных масштабах именно последний [2].

Однако для сверхкритической воды характерно растворение большего объема кислорода и водорода, что делает растворитель пригодным для проведения реакций окисления и восстановления. Данное направление использования воды в сверхкритическом состоянии является наиболее перспективным, так как достаточно высокая температура и практически не ограничиваемая смешиваемость с кислородом и другими двухатомными газами позволяет проводить быстрое и глубокое окисление органических молекул. Контроль за окислением может осуществляться посредством изменения температуры и давления, а также добавлением инертных газов для изменения парциальных давлений. Так при понижении температуры в сверхкритической зоне растворимость органических веществ и коэффициент диффузии растворителя уменьшаются (рис. 3) [6].

Данное положение может быть применено для решения вопроса утилизации опасных горючих отходов. Окисляемые продукты человеческой деятельности в измельченном виде растворяются вместе с кислородом в сверхкритической воде. Начинается реакция окисления. Так как в сверхкритическом флюиде высока скорость протекания реакций и глубина окисления, то, применяя данный метод, можно не только решить проблему утилизации вредных горючих отходов, но и исключить образование и попадание в окружающую среду не менее опасных промежуточных продуктов окисления. Выделяющееся тепло в результате реакций окисления идет на поддержание растворителя в сверхкритическом состоянии [2].

Использование сверхкритического состояния воды возможно также и в радиохимии. Многие радиоактивные элементы в сверхкритической среде легко образуют комплексы с органическими лигандами. Образующиеся комплексы, в отличие от исходного соединения радиоактивного элемента, хорошо растворимы во флюиде, и потому легко могут быть отделены от основной массы вещества. Данным способом можно извлекать остатки радиоактивных элементов из отработанных руд, а также проводить дезактивацию почв, загрязненных радиоактивными веществами [2].

Таким образом, вода, переходя в сверхкритическое состояние, приобретает уникальные свойства по отношению к другим своим фазовым состояниям. Одним из таких является высокая растворимость неполярных молекул. Данное свойство имеет перспективу широкого применения при решении проблемы утилизации горючих отходов и переработке отходов челове-

ской деятельности, содержащих радиоактивные вещества. В виду того что образование сверхкритического флюида воды требует больших энергетических затрат, экономическая выгода будет достигнута лишь при масштабировании процесса до производственного, а также при государственном субсидировании, так как в решении экологических проблем заинтересовано общество в целом.

Библиографический список:

1. Вода—2021—[Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Вода> (дата обращения: 01.01.2021)
2. Сверхкритическое состояние вещества: флюиды и сверхкритические флюидные технологии—2021—[Электронный ресурс]. URL: <https://neftegaz.ru/science/chemistry/332054-sverkhkriticheskoe-sostoyanie-veshchestva-flyuidy-i-sverkhkriticheskie-flyuidnye-tehnologii/>(дата обращения: 02.01.2021)
3. Горбатый Ю. Е., Бондаренко Г. В. Сверхкритическое состояние воды // Сверхкритические флюиды: теория и практика. –2007. – №2.
4. Сверхкритическая жидкость—2021—[Электронный ресурс]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Сверхкритическая_жидкость (дата обращения: 03.01.2021)
5. Сверхкритическая вода – активная среда новых экологически чистых технологий—2021—[Электронный ресурс]. URL: <http://www-sbras.nsc.ru/HBC/2000/n18/f5.html>(дата обращения: 03.01.2021)
6. Сверхкритическая флюидная экстракция—2021—[Электронный ресурс]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Сверхкритическая_флюидная_экстракция(дата обращения: 03.01.2021)
7. Статическая диэлектрическая проницаемость воды и водяного пара в состоянии насыщения—2021—[Электронный ресурс]. URL: http://twi.mpei.ac.ru/tthb/2/OIVT/HB_v201/GLAVA3/Table3_6.pdf(дата обращения: 04.01.2021)