

Теоретические основы использования особенностей околоскритического состояния вещества для целей извлечения, разделения и концентрирования. Пути околоскритической сверхэкстракции

В.Г.Юркин

*Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А.Бочвара
123060 Москва, ул.Рогова, 5, факс (095) 925 – 5973*

В рамках единой концепции, основанной на выводах современной флуктуационной теории фазовых переходов, рассмотрены физико-химические основы известных процессов флюидной сверхкритической экстракции и принципиально новых процессов околоскритической экстракции в системах жидкость – жидкость, а также в ультрамикрорегетерогенных системах с предпереходной дисперсной фазой, при мицеллярных и жидкокристаллических переходах. Показано, что на пути к критической точке как в сверхкритических, так и в предкритических условиях существуют области повышенной селективности межфазного перераспределения, причем предкритический максимум селективности возможен только в случае существования в системе области применимости классической теории критических явлений. Показано, что при селективном извлечении как в предкритических, так и в сверхкритических фазы слабо выраженная универсальная физическая селективность может быть дополнена и дополняется более сильными специфическими химическими эффектами селективного комплексообразования. Показано, что химическая реакция в гомогенной фазе может быть рассмотрена как фазовый переход первого рода, близкий ко второму, и соответственно наблюдается универсальная физическая сверхэкстракция в эту фазу.

Библиография — 79 ссылок.

Оглавление

I. Введение	237
II. Повышенная растворяющая способность критических фаз	238
III. Пути околоскритической сверхэкстракции	242
IV. О возможности предкритической селективности в ультрамикрорегетерогенных системах	247
V. Химическая реакция в фазе-экстрагенте и сверхкритическая экстракция в эту фазу	247

I. Введение

Процессы дистилляции и экстракции связаны с использованием изменений состояния флюидной (газовой или жидкостной) гетерогенной системы вдоль кривой равновесия на диаграммах состояния за счет макровоздействий на систему. Обычно процессы дистилляции и экстракции ведутся вдали от критической точки (КТ). Для двухфазной системы кривая равновесия заканчивается в КТ, различие между сосуществующими фазами исчезает и вопрос об извлечении или

разделении теряет смысл (рис. 1,а). Между тем именно в КТ восприимчивость системы к внешним воздействиям максимальна. Вблизи КТ проявляются и многие другие уникальные особенности критического состояния вещества, обусловленные аномальным развитием флуктуаций и устремлением радиуса их корреляций в бесконечность. Другое важное свойство — обезличенность индивидуальности вещества по мере приближения к критическим условиям. Характер проявляемых свойств определяется степенью приближения к критическим условиям, а не индивидуальностью веществ и даже не типом фазового равновесия. Сочетание этих двух особенностей создает уникальные возможности для реализации различных путей извлечения, разделения и концентрирования с использованием критических фаз, что составляет основу для создания безреагентных, а соответственно и безотходных путей переработки.

Цель статьи — в рамках единой концепции рассмотреть физико-химические основы использования уникальных особенностей околоскритического состояния вещества для целей извлечения, разделения и концентрирования. В основу рассматриваемого подхода положен один из важнейших выводов современной теории критических явлений и фазовых переходов — вывод о единой и универсальной флуктуа-

В.Г.Юркин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований ВНИИ неорганических материалов.

Область научных интересов: слабые физико-химические взаимодействия в органической фазе экстракционных систем и других растворах неэлектролитов, критические явления и фазовые переходы в этих системах; универсальная физическая сверхэкстракция в критические, сверхкритические и предкритические фазы, возможности использования ее для целей извлечения, разделения и концентрирования веществ.

Дата поступления 10 сентября 1994 г.

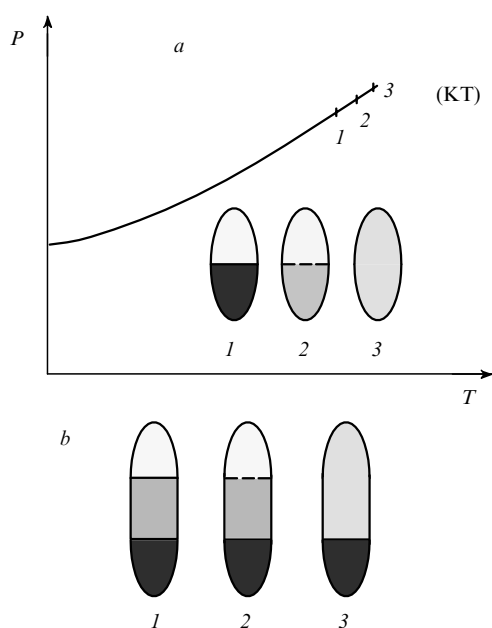


Рис. 1. Кривая равновесия двух фаз в координатах температура — давление и схемы постепенного исчезновения различия между фазами при приближении к критической точке.

a: 1 — равновесие двух не критических фаз; 2 — равновесие двух предкритических фаз, разделенных предкритической поверхностью раздела; 3 — критическая фаза;

b: 1 — равновесие трех не критических фаз; 2 — равновесие двух предкритических фаз с не критической фазой; 3 — равновесие критической фазы с не критической

ционной природе критических явлений и фазовых переходов второго рода (см.[†]).^{1,2}

Другой исходной точкой концепции является восходящее еще к классической теории Ландау положение о непрерывной и монотонной смене одного типа фазового перехода другим.¹ На пути к критической фазе или «чистому» фазовому переходу второго рода фазовый переход первого рода становится все более «слабым» со все возрастающим влиянием флуктуаций на характер перехода, т.е. все более выраженной «второродностью» перехода.

Третьим и важнейшим положением является гипотеза о возможности рассматривать околоскритические и предпереходные явления в сложных реальных многокомпонентных системах с позиций современной теории критических явлений, развитой для простейших модельных систем. В первую очередь это положение относится к особенностям околоскритического состояния вещества — повышенной растворяющей способности критических фаз, термодинамические причины и молекулярную природу которой удобно рассмотреть на примере простейших двухкомпонентных систем — критических бесконечно разбавленных растворов. Концепция «слабых» фазовых переходов первого рода и постулат универсальности свойств вещества в критической области позволяют перенести результаты анализа повышенной растворяющей способности критических фаз на широко распространенные реальные околоскритические системы, критичность (второродность) которых проявляется не в «чистом» виде, а осложнена выраженными чертами перехода первого рода. Особый случай представляет повышенная растворяю-

щая способность систем с ультрамикрорегетерогенной дисперсной фазой.

Особенности околоскритического состояния вещества для целей извлечения, разделения и концентрирования можно использовать различными путями. В частности, для систем жидкость–газ применяют экстрагирование в критические фазы с твердых поверхностей и экстракцию в критические фазы через не критическую поверхность раздела. Известны процессы флюидной сверхкритической экстракции вблизи критической точки жидкость–газ. Аналогичные процессы прогнозируются для систем жидкость–жидкость. Принципиально новым является использование для целей извлечения, разделения и концентрирования межфазного перераспределения в предкритической области через предкритическую поверхность раздела (рис. 1, *b*), изменения типа фазового перехода в этих условиях. Процессы такого типа известны преимущественно для трехфазных систем вблизи критической точки гомогенизации двух фаз. Повышенная селективность в таких процессах, определяемая как универсальными физическими, так и специфическими химическими эффектами, наблюдается на пути к критической точке, и, в отличие от флюидной сверхкритической экстракции, не в сверхкритической, а в предкритической области. Прогнозируется возможность подобных процессов в ультрамикрорегетерогенных системах.

Перечисленные пути околоскритической сверхэкстракции можно объединить по признаку близости к критическим условиям, что позволяет рассматривать эти пути в рамках одной концепции и на этой основе прогнозировать ряд новых явлений.

II. Повышенная растворяющая способность критических фаз

1. Термодинамические причины

Термодинамические причины повышения растворяющей способности по мере приближения к критической точке (или к «чистому» фазовому переходу второго рода) удобно рассмотреть на примере простейшей бинарной системы, где растворителем является газ. В этом случае для растворения чистого вещества в газе в изотермических условиях (в зависимости от давления газа P) растворимость второго компонента (N_2) меняется в соответствии с уравнением

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial P}\right)_{T,s} = \frac{v_2^0 - \left[v - (1 - N_2) \frac{(\partial P / \partial N_2)_{T,v}}{(\partial P / \partial v)_{T,N_2}} \right]}{(\partial \mu_2 / \partial N_2)_{T,P}}, \quad (1)$$

где μ_2 — химический потенциал растворенного вещества, v — мольный объем раствора, v_2^0 — мольный объем чистого растворенного вещества. Индекс s означает дифференцирование вдоль кривой сосуществования. Уравнение (1) следует из обобщенного уравнения Гиббса–Дюгема,³ оно получено также в работе⁴ в рамках количественной теории растворяющей способности сверхкритических флюидов. Это уравнение описывает возрастание растворяющей способности сверхкритической фазы в рамках классической термодинамики, обусловленное стремлением к нулю производных $(\partial P / \partial v)_{T,N_2}$ и $(\partial \mu_2 / \partial N_2)_{T,P}$ в критической точке. Наиболее замечательна при этом роль производной $(\partial P / \partial v)_{T,N_2}$. Стремление ее к нулю на пути к критической точке чистого растворителя зависит от пути, благодаря чему и термодинамические свойства таких растворов, в частности, парциальные мольные объемы, также зависят от пути.^{3,5} Отметим, что в статье⁴, так же как и в работах^{3,5} рассматривается стремление $(\partial P / \partial v)_{T,N_2}$ к нулю вблизи критической точки чистого растворителя в условиях предельного разбавления. Вне этих условий, даже на критической кривой газ–растворенное

[†] Межфазное перераспределение мы будем рассматривать как фазовый переход первого рода.

вещество производная $(\partial P/\partial v)_{T,N_2}$ отлична от нуля.^{3–5} Однако из установленного современной флуктуационной теорией единства природы любых критических явлений (к которым относятся и фазовые переходы второго рода, см. например, работу²) и увеличения сжимаемости в любых критических условиях⁶ следует стремление $(\partial P/\partial v)_{T,N_2}$ если не к обращению в нуль, то к уменьшению. Это приводит к росту растворяющей способности любых критических фаз. Вопрос лишь в необходимых условиях экспериментального наблюдения этой закономерности (увеличения растворяющей способности), требуемой степени близости к критическим условиям. Сказанное позволяет постулировать, что закономерность (1) является универсальной.

Рассмотрим термодинамические уравнения, описывающие зависимость парциальных мольных объемов растворителя ($\bar{v}_1$) и растворенного вещества ($\bar{v}_2$) от N_1 и N_2 для простейшей двухкомпонентной системы⁷

$$\bar{v}_1 = v + N_2 \frac{(\partial P/\partial N_2)_{T,v}}{(\partial P/\partial v)_{T,N_2}} \quad (2)$$

$$\bar{v}_2 = v - N_1 \frac{(\partial P/\partial N_2)_{T,v}}{(\partial P/\partial v)_{T,N_2}} \quad (3)$$

Производная $(\partial P/\partial v)_{T,N_2}$ при стремлении к нулю в соответствии с классическими термодинамическими условиями устойчивости всегда отрицательна. Еще более важен для нашей задачи нетривиальный вопрос о знаке производной $(\partial P/\partial N_2)_{T,v}$. В работах^{2–5} этот знак в интересующих нас условиях расходимости парциальных мольных объемов считается произвольным, хотя в статье⁴ без аргументации утверждается, что «практически, обычно» производная $(\partial P/\partial N_2)_{T,v}$ положительна. Учитывая уравнения (2) и (3) и отрицательный знак $(\partial P/\partial v)_{T,N_2}$, можно утверждать, что в условиях расходимости $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ (остается конечной величиной) знак $(\partial P/\partial N_2)_{T,v}$ всегда совпадает со знаком парциального мольного объема растворенного вещества и противоположен знаку парциального мольного объема растворителя. Это позволяет выявить универсальную термодинамическую закономерность: в связи с сингулярностью парциального мольного объема растворителя и независимо от знака сингулярности мольный объем раствора на пути к критической точке всегда уменьшается. Действительно, при отрицательных значениях $\bar{v}_1$ такое уменьшение следует из определения парциальной мольной величины, при положительных значениях $\bar{v}_1$ оно обусловлено отрицательным значением $\bar{v}_2$ (естественно, $(\partial P/\partial N_2)_{T,v} = -(\partial P/\partial N_1)_{T,v}$). Эта важная особенность мольного объема раствора на пути к критической точке (как и к точке «чистого» фазового перехода второго рода) позволяет на конкретном примере вскрыть общую термодинамическую причину повышенного извлечения вещества в критические фазы.

Напомним, что в современной теории фазовых переходов к критическим явлениям относятся как фазовые переходы второго рода, так и «слабые» фазовые переходы первого рода, близкие ко второму.²

Рассматривая путь к критической точке в изобарических условиях, на основе той же обобщенной формы уравнения Гиббса – Дюгема нетрудно получить уравнение, аналогичное уравнению (1)

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_{P,s} = \frac{-S_2^0 + \left[S - (1 - N_2) \frac{(\partial T/\partial N_2)_{P,T}}{(\partial T/\partial S)_{P,N_2}}\right]}{(\partial \mu_2/\partial N_2)_{P,T}} \quad (4)$$

где S — энтропия раствора, S_2^0 — мольная энтропия чистого растворенного вещества. Это уравнение впервые было получено в работе⁸. Производная $(\partial T/\partial S)_{P,N_2}$ в уравнении (4) играет ту же роль, что и производная $(\partial P/\partial v)_{T,N_2}$ в уравнении (1). Ее уменьшение является термодинамической причиной

сингулярности парциальной мольной энтропии, обуславливающей рост растворяющей способности критической фазы по мере приближения к критической точке. Для энтропии нетрудно получить уравнения, аналогичные (2) и (3), показывающие, что термодинамической причиной повышенного извлечения в критические фазы в изобарических условиях является рост мольной энтропии раствора на пути к критической точке. Этот рост обусловлен сингулярностью парциальной мольной энтропии растворителя и наблюдается независимо от знака этой сингулярности.

Общее условие максимума растворимости для изотермической зависимости от давления в двойных системах имеет следующий вид:⁷

$$N_1^l(\bar{v}_1 - \bar{v}_1^l) + N_2(\bar{v}_2 - \bar{v}_2^l) = 0, \quad (5)$$

где нижние индексы обозначают компоненты, верхние — фазы, черта сверху обозначает парциальную мольную величину. Наличие экстремумов на зависимости парциальной мольной величины от состава предопределяет наличие экстремумов на кривой сосуществования двух равновесных фаз, т.е. на кривой растворимости.⁷ Можно получить аналогичное уравнение для изобарических условий.

Обобщая закономерности, описываемые уравнениями (1), (4) и (5), можно сделать вывод не только о повышенной растворяющей способности любой критической фазы, но также и о том, что число максимумов растворимости в системе равно числу критических точек в ней.⁸ Для частного случая растворимости индивидуального вещества в газе максимум растворимости связан с наличием нижней критической точки равновесия газ–газ, при этом если возможна верхняя критическая точка равновесия газ–газ, то растворяющая способность газовой фазы должна иметь второй максимум.⁷

2. Повышение растворяющей способности при «слабых» фазовых переходах первого рода

Монотонность изменения типа фазового перехода обеспечивает существование обширного класса так называемых «слабых» фазовых переходов первого рода, или фазовых переходов первого рода, близких к переходам второго рода. Концепция слабых фазовых переходов первого рода и широкая распространенность переходов этого типа в реальных растворах создают предпосылки для поиска и выявления в таких растворах ряда универсальных закономерностей. Важнейшим из этих универсальных свойств является аномальная восприимчивость вещества в критическом состоянии к макро- и даже к микровозмущениям.² Положение о слабых фазовых переходах первого рода, близких к переходам второго рода, позволяет предположить наличие универсальной повышенной растворяющей способности во всех случаях более или менее выраженной второродности, т.е. λ -аномалий вторых производных термодинамического потенциала при соответствующем S-образном характере изменений первых производных термодинамического потенциала: энтальпии, объема, энтропии. Характер важнейших закономерностей может быть определен по результатам исследований критических бесконечно разбавленных растворов.³

В таких растворах был обнаружен ряд уникальных аномальных закономерностей, находящихся в кажущемся противоречии с классической термодинамикой,³ которые получили теоретическое описание в классической феноменологической теории.⁵ Постулат универсальности позволяет утверждать, что в критических разбавленных растворах наиболее ярко выражены закономерности, свойственные критическому состоянию вообще, и эти закономерности в той или иной мере должны наблюдаться в любых реальных критических фазах при «слабых» фазовых переходах первого рода. Действительно, в критической точке чистого растворителя

$(\partial P/\partial v)_T = (\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0$,
откуда следует, что

$$(\partial V/\partial P)_T = (\partial^2 V/\partial P^2)_T = \infty.$$

Аномалии сжимаемости, свойственные не только критическим бесконечно разбавленным растворам, но и растворам со «слабыми» фазовыми переходами первого рода, близкими к переходам второго рода, должны приводить к повышенной растворяющей способности. В общем виде утверждение об универсальности аномальных свойств критических бесконечно разбавленных растворов впервые было высказано в работе⁹, и в дальнейшем оно нашло косвенные подтверждения.

3. Повышенная растворяющая способность ультрамикрорегетерогенных систем

Особый интерес представляет повышенная растворяющая способность систем с ультрамикрорегетерогенной дисперсной фазой, которая нарастает по мере роста степени диспергирования в связи с изменением типа фазового перехода дисперсная фаза – среда от первого рода ко второму.^{10, 11} Изменение типа фазового перехода на поверхности дисперсной фазы на пути к критической точке феноменологически согласуется с утверждением Ландау, что кривая фазовых переходов первого рода не может окончиться в точке, а должна непрерывным образом перейти в кривую фазовых переходов второго рода так, чтобы эти две кривые имели общую касательную.¹ Это положение хорошо иллюстрирует рис. 2, на котором для трехфазной системы вода – амфифил – масло показана зависимость поверхностного натяжения на обеих поверхностях средней амфифильной фазы от степени ее обогащения компонентами нижней водно-солевой и верхней масляной фаз. Очевидно, что при солубилизации внутри капелек микроэмульсии путем «механического захвата» без учета изменения типа фазового перехода и влияния этого изменения на межфазное перераспределение величина солубилизованного объема и его природа должны резко зависеть от типа микроэмульсии (обратная микроэмульсия солубилизует водную фазу, прямая — органическую). Это и наблюдается в действительности: при поверхностном натяжении $10^{-1} - 10^{-2}$ дин·см⁻¹, т.е. соответствующем микроэмульсионным частицам, средняя амфифильная фаза обогащается компонентами водно-солевой и органической фаз.¹² Однако при дальнейшем снижении поверхностного натяжения (что соответствует уменьшению размера частиц микроэмульсии¹²) с постепенным переходом от микроэмульсионной амфифиль-

ной фазы к мицеллярной (т.е. при значениях поверхностного натяжения $10^{-3} - 10^{-5}$ дин·см⁻¹) наблюдается не только обогащение средней фазы компонентами как верхней, так и нижней, но и снижение различия между кривыми (см. рис. 2). Таким образом, и для лиофильных ультрамикрорегетерогенных систем наблюдается рост растворяющей способности амфифильной фазы с приближением «слабого» фазового перехода первого рода к «чистому» фазовому переходу второго рода. Причиной повышения степени критичности системы в этом случае является рост флуктуаций поверхности частицы (мицеллы) с уменьшением ее размера. Термодинамической причиной увеличения извлечения в мицеллярные фазы являются аномалии сжимаемости и изменения парциальных мольных объемов. В изобарно-изотермических условиях ультрамикрорегетерогенной системы с ростом степени диспергирования возрастает энтропия.^{10, 11} Учитывая это обстоятельство и преимущественно энтропийную природу предкритического межфазного перераспределения компонентов,¹³ можно предположить, что в случае многокомпонентных систем в изобарно-изотермических условиях именно особенности парциальных мольных энтропий растворяемого вещества в околокритических фазах являются термодинамической причиной максимумов растворимости.^{10, 11}

Заметим, что так наглядно, как показано на рис. 2, растворяющая способность ультрамикрорегетерогенных систем изменяется лишь для лиофильных ультрамикрорегетерогенных систем. Леофобные ультрамикрорегетерогенные системы термодинамически неустойчивы, разрушаются от микровозмущений, и их повышенную растворяющую способность можно наблюдать лишь в особых условиях стабилизации степени дисперсности, например при выделении водорода на катоде, кавитациях при ультразвуковой обработке жидкостей и при образовании шаровых пен по Манегольду (газовые эмульсии), стабилизированных поверхностно-активными веществами. Во всех этих случаях мы имеем дело со стабилизацией поверхности раздела газ – жидкость в дисперсной системе на грани исчезновения этой поверхности, т.е. при максимальном размытии ее флуктуациями на пути от коллоидных степеней дисперсности к истинному раствору газа в жидкости. Обычно эти явления не рассматриваются с позиций изменения природы фазового перехода с ростом степени диспергирования, но они органично входят в развиваемую систему представлений.

4. Молекулярная природа повышенной растворяющей способности критических фаз

Важно отметить, что повышенная растворяющая способность любых критических фаз обусловлена особенностями парциальных мольных величин, что четко видно при рассмотрении термодинамики простейших бинарных околокритических систем. Только благодаря сингулярности парциальных мольных величин возрастают левые части в уравнениях (1) и (4). Знак парциальных мольных величин как для растворителя, так и для растворенного вещества может быть как положительным, так и отрицательным. Универсальна лишь природа уменьшения в критической области мольного объема раствора благодаря увеличению его сжимаемости и аномалиям парциальных мольных объемов. В работе¹⁴ на примере критических разбавленных растворов показано, что экстремумы сжимаемости соответствуют по расположению экстремумам парциальных мольных величин (рис. 3). При тех же условиях в растворе наблюдаются максимумы, отвечающие кластерам — образованиям, содержащим до 10^2 молекул с так называемой локальной плотностью, повышенной по сравнению со средней плотностью раствора. До последнего времени была не ясна физическая природа знаков расходимости парциальных мольных величин, однако результаты исследований методом молекулярной динамики

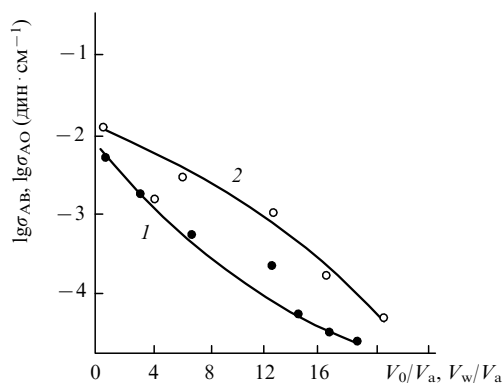


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения σ в трехфазной системе на поверхностях раздела средней амфифильной микроэмульсионно-мицеллярной фазы с верхней (органической, 1) и нижней (водно-солевой, 2) фазами от степени объемного обогащения средней фазы компонентами верхней (V_w/V_a) и нижней (V_0/V_a) фаз (см.¹¹)

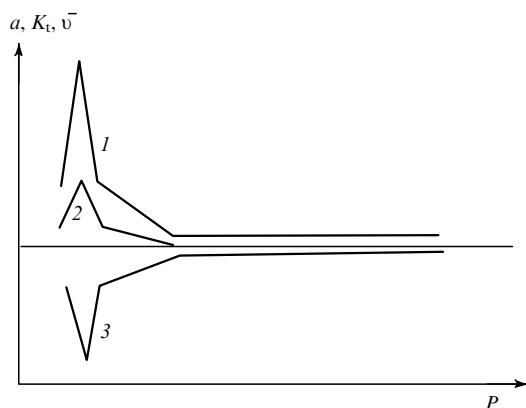


Рис. 3. Зависимость размеров кластеров (1), сжимаемости (2) и парциальных мольных объемов (3) в системе $\text{CBt}_4\text{--CO}_2$ при бесконечном разбавлении.¹⁴

позволяют прояснить этот вопрос. Согласно данным работы¹⁵, аномалия парциальных мольных объемов растворенного вещества $\bar{v}_2$ независимо от ее знака — универсальное явление, сопровождаемое увеличением размера кластера — оболочки вокруг молекулы растворенного вещества с коррелированными флуктуациями параметра порядка. При этом для бесконечно разбавленных растворов Хе-подобного леннард-джонсовского флюида в Не-подобном леннард-джонсовском сверхкритическом флюиде обнаружено усиление взаимодействий растворитель–растворенное вещество вблизи критической точки растворителя, в то время как для «симметричной» системы — бесконечно разбавленных растворов Не-подобного леннард-джонсовского флюида в Хе-подобном леннард-джонсовском сверхкритическом флюиде обнаружены обедненные растворителем оболочки вокруг молекулы растворенного вещества. Усиление взаимодействий растворитель–растворенное вещество соответствует повышению содержания растворителя в кластере и отрицательной расходимости $\bar{v}_2$ (стремлению к $-\infty$). Понижение же содержания растворителя в кластере соответствует положительной расходимости $\bar{v}_2$ (стремлению к $+\infty$). В любом случае локальная плотность кластера превышает среднюю плотность растворителя.

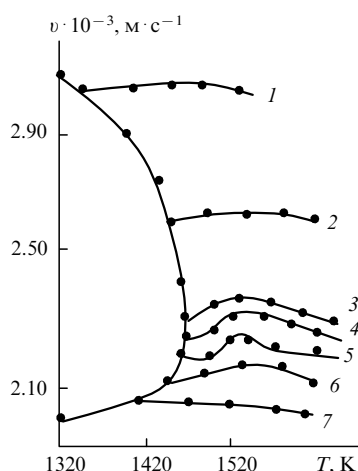


Рис. 4. Аномалии сжимаемости в закритической области гомогенной расслаивающейся системы Cu--Te . Графики скорости распространения ультразвука для сплавов с исходной концентрацией Te 5 (1), 10 (2), 16 (3), 17.5 (4), 18 (5), 20 (6) и 29 ат. % (7) (по данным работы¹⁶)

Подобная универсальность повышенной растворяющей способности сверхкритических фаз наблюдается и при экстракции в системах жидкость–жидкость. Аномалии сжимаемости установлены даже для расплавов жидких металлов в сверхкритической области (рис. 4).

Концепция универсальности извлечения в критические мицеллярные и жидкокристаллические фазы за счет обилия в них «слабых» переходов первого рода, «размытых» по концентрации,¹⁷ позволила объяснить ряд результатов, считавшихся «аномалиями».^{10, 11} Молекулярная природа повышенной растворяющей способности критических фаз подтверждена результатами работы,¹⁸ в которой методом ЯМР исследованы мицеллярные экстракционные системы. Согласно этим результатам в мицеллярном растворе трибутилфосфат (ТБФ)–вода–бензолсульфонат уранила (БСУ) имеется область универсальности, при достижении которой гидратное и сольватное числа в гидратно-сольватной оболочке компонента-мицеллообразователя становятся одинаковыми (рис. 5). Это означает, что в сольватной оболочке компонента-мицеллообразователя (в данном случае бензолсульфоната уранила) присутствуют и вода, и гидрофобный растворитель, т.е. существует участок универсальности. Эти экспериментальные данные подтверждают справедливость концепции универсальности повышенной растворяющей способности мицеллярных фаз и универсальной физической сверхэкстракции в эти фазы. Авторы работы¹⁸ назвали обнаруженное ими явление обратимой гидратацией. Оно подтверждает справедливость концепции универсальности на микроуровне и противоречит традиционному объяснению соллобилизации в ядре мицеллы за счет «механического» захвата сопряженной фазы. Тот факт, что имеет место соллобилизация как гидрофильных, так и гидрофобных веществ обычно объясняют с помощью так называемой модели бинеперывных структур, предложенной Винзором.¹⁹ Согласно этой модели в мицеллярном растворе одновременно присутствуют и прямые, и обратные мицеллы.

С концепцией универсальности повышенной растворяющей способности ультрамикрорегерогенных систем, обусловленной флуктуационной природой поверхности частиц, хорошо согласуется известный факт сжатия клубков макромолекул за счет мицеллярных «сшивок» внутри клубка.²⁰ Известен также факт повышенной поглощающей способности высокодисперсных аэрозолей в отношении примесей. По-видимому, эта способность, как и в случае ультрамикрорегерогенных систем жидкость–жидкость, усиливается с ростом степени дисперсности и соответственно роли флуктуаций.

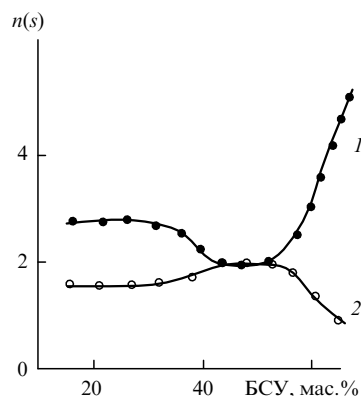


Рис. 5. Зависимость чисел гидратации (1) и сольватации (2) компонента-мицеллообразователя бензолсульфоната уранила (БСУ) в органической фазе системы трибутилфосфат–вода–БСУ от концентрации БСУ (см. ¹⁸)

Такая трактовка следует из концепции универсальности критических явлений и хорошо согласуется с известным фактом большей кислотности туманов (вплоть до pH 1.6) по сравнению с кислотностью дождей.²¹ Концепция флуктуационной природы критических явлений позволяет прогнозировать и другие эффекты, обусловленные развитием флуктуаций с уменьшением размера ультрамикрорегетерогенных частиц, например, максимальное поглощение примесей CO₂ и SO₂ при конденсации перегретого пара.⁸

5. Зависимость растворяющей способности критических фаз от пути к критическому состоянию

В работе²² описан термодинамический «парадокс», обусловленный «неклассичностью» критических явлений. В результате этого «парадокса» термодинамическое состояние в критической точке неоднозначно определено совокупностью термодинамических характеристик. Это свойство двойных систем теоретически приводит к ряду аномалий. По мнению авторов работы²², эти аномалии экспериментально недостижимы для систем жидкость–газ, однако указывается на возможность экспериментально обнаружить их вблизи критической точки жидкость–жидкость в случае двухкомпонентных систем. Мы полагаем, что неоднозначность определения критического состояния совокупностью термодинамических характеристик должна приводить к зависимости свойств критической фазы от пути к критической точке.⁸

Такие зависимости хорошо известны только для критических разбавленных растворов. Для концентрированных растворов подобные эффекты не наблюдались. Один из методов обнаружения зависимости растворяющих свойств критической фазы от пути ее получения — исследование периодических коллоидных структур, для которых известны зависимости состава и свойств от способа приготовления.⁸

В пользу существования зависимости растворяющей способности критической фазы от способа ее получения свидетельствует и флуктуационная теория критических явлений, согласно которой частные производные концентрации по химическому потенциалу зависят и от степени приближения к критической точке, и от пути к ней. В обоих случаях меняется величина критического показателя μ (см.²). Так, при приближении к критической точке по концентрации (φ), а не по температуре, критический показатель для поверхностного натяжения вместо значения 1.26 приобретает значение

$$\frac{\mu}{\beta} \approx 3.9 \text{ и } \sigma - \sigma_c \sim (\varphi - \varphi_c)^{\mu/\beta}.$$

где β — также критический показатель.

В области же применимости классического приближения, если таковая существует на больших расстояниях от критической точки по концентрации, отклонение от значения в критической точке становится существенно менее резким.^{8, 23}

$$\sigma - \sigma_c \sim (\varphi - \varphi_c)^3 \ln[(\varphi - \varphi_c)^{-1}].$$

Данное обстоятельство теоретически подтверждает наличие зависимости растворяющей способности критических фаз от пути к критическому состоянию, поскольку, как показано,^{10, 24} значения σ вблизи от критической точки связаны с растворяющей способностью критической фазы и соответственно с межфазным перераспределением. Это позволяет прогнозировать еще один путь использования особенностей околокритического состояния вещества для целей извлечения, разделения и концентрирования.

III. Пути околокритической сверхэкстракции

1. Сверхэкстракция через некритическую поверхность раздела

Проще всего использовать универсальную растворяющую способность критических фаз для очистки и дезактивации

различных твердых поверхностей. Такие процессы экстрагирования могут осуществляться как с участием макроскопической критической фазы, соответствующей точке, в которой закончилась кривая равновесия, так и с участием микроскопических ультрамикрорегетерогенных лиофильных и лиофобных околокритических систем коллоидной дисперсности. Собственно экстракция осуществляется в результате введения в систему наряду с критической фазой дополнительной, некритической поверхности раздела, через которую и осуществляется не только извлечение экстрагируемых компонентов, но и их разделение (см. рис. 1, б). При использовании макроскопической критической фазы этот путь связан с развитием флуктуаций в объеме между двумя макроскопическими предкритическими фазами, сливающимися в критических условиях в единую критическую фазу.

Возможен и несколько иной путь околокритической сверхэкстракции через некритическую поверхность раздела, а именно создание критической экстрагирующей фазы за счет микроскопических критических явлений в мицеллярных ультрамикрорегетерогенных системах, в которых наблюдаются флуктуационные размытия поверхности микрочастиц на пути к полному флуктуационному размытию поверхности дисперсная фаза – дисперсная среда. Как и в случае экстрагирования с помощью ультрамикрорегетерогенных предкритических фаз процессы околокритической сверхэкстракции в ультрамикрорегетерогенных системах через некритическую поверхность раздела обычно не рассматриваются как предкритические. Между тем, такими процессами являются широко известные процессы мембранной экстракции во множественной эмульсии, существенную роль в которых играет образование нанодисперсии.²⁵ Образование нанодисперсии связано с изменением типа фазового перехода на поверхности ультрамикрорегетерогенных частиц, благодаря которому нанодисперсия не только стабилизирует множественную эмульсию, но и сама является экстрагентом, способным изменить даже направление процесса экстракции, в частности, вызвать заворачивание мембраны, снизив селективность процесса мембранной экстракции во множественной эмульсии.

2. Процессы флюидной сверхкритической экстракции

Среди процессов экстракции через некритическую поверхность раздела в критические фазы наибольшее распространение получили процессы флюидной сверхкритической экстракции.²⁶ Достоинство таких процессов — легкая управляемость за счет постепенного изменения градиентов параметров состояния и физический характер извлечения (вследствие чего процесс полностью обратим). При сверхкритической флюидной экстракции из растворов возможно выделение ценных компонентов в виде чистых веществ. Управление процессом, например переход от экстракции к реэкстракции, осуществляется путем градиентного сброса давления, а следовательно, уменьшения плотности флюидной фазы, от которой сильно зависят как емкости, так и селективности флюидной фазы.

Процессы флюидной сверхкритической экстракции применяются для извлечения, разделения и концентрирования органических и неорганических веществ, очистки сточных вод, регенерации адсорбентов и катализаторов, извлечения токсикантов из почвы и т.п.²⁶ Из-за возможности безреагентной реэкстракции эти процессы перспективны в плане разработки экологически чистых способов разделения и концентрирования веществ.²⁶ В качестве экстрагентов обычно используют CO₂, этан и этилен — газы с критическими температурами, близкими к 20°C.^{26–28} Предлагается применять и другие околокритические растворители, в частности закритический водяной пар как «суперрастворитель».²⁹

Отметим еще одну особенность флюидной сверхкритической экстракции: помимо аномальной чувствительности к небольшим изменениям параметров состояния, эти процессы аномально чувствительны и к введению третьего компонента (соразтворителя) и к химическому взаимодействию (весьма слабому) экстрагируемого вещества с этим компонентом.^{26–28} Для адекватной аппроксимации данных при физико-химической интерпретации эффектов соразтворителя в сверхкритических флюидах необходимо учитывать как физические, так и химические составляющие термодинамического потенциала.³⁰ При введении соразтворителя, взаимодействующего с экстрагируемым веществом, универсальная физическая селективность процесса может быть резко повышена за счет специфической химической селективности. Если в качестве такого химически активного соразтворителя применяется спирт (который легко удаляется из продуктов), то сохраняется полная обратимость процесса за счет варьирования только параметров состояния — температуры и давления. Это перспективно для создания безотходных технологий. Нет теоретических проблем и в отношении использования флюидной сверхкритической экстракции в технологии неорганических веществ,³¹ например для разделения смесей жидких металлов с помощью экстрагентов — инертных газов. Это позволило бы исключить возможность химического разложения экстрагента при работе с высококонцентрированными токсичными или радиоактивными веществами.

Повышение экстракции неорганических солей (лантанидов и актинидов) достигается путем модификации экстрагента — CO_2 — добавлением не только метанола, но и селективных комплексообразователей. Так, для флюидной сверхкритической экстракции лантанидов и актинидов из почвы предложено вводить во флюидный сверхэкстрагент дополнительные соэкстрагенты, комплексующие соли металлов: дитиокарбаматы, фторированные β -дикетоны, трибутилфосфат.[†] Найдено, что трехвалентные лантаниды (La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+}), а также Th^{4+} и UO_2^{2+} из твердых материалов могут быть эффективно экстрагированы с помощью модифицированного метанолом CO_2 , содержащего фторированные β -дикетоны при 60°C и 150 атм. Найдено также, что добавление небольших количеств воды к твердым пробам существенно увеличивает экстракционную эффективность. Сильный положительный синергизм обнаруживает трибутилфосфат совместно с β -дикетонами при флюидной сверхкритической экстракции лантанидов и актинидов CO_2 без модификации метанолом. Важно, что без фторидного замещения β -дикетонов синергизм с трибутилфосфатом не наблюдается. Таким образом, при универсальной физической флюидной сверхэкстракции решающую роль играют химические процессы селективного комплексообразования, аналогично обычным процессам экстракции жидкость–жидкость. Заметим, что серьезным недостатком таких процессов в плане их применения для извлечения и концентрирования радиоактивных веществ является необходимость работы при сравнительно высоких давлениях. В этой связи интересна возможность реализации процессов сверхэкстракции вблизи критических условий в системе жидкость–жидкость, которые могут осуществляться при атмосферном давлении.

3. Процессы сверхэкстракции вблизи критических условий для систем жидкость–жидкость

Возможность осуществления процессов сверхкритической экстракции при атмосферном давлении вблизи критических условий в системе жидкость–жидкость была теоретически

обоснована в работе³², а спрогнозирована на основе представлений об универсальности свойств вещества в критическом состоянии в работах^{33,34}. Позднее экспериментально обнаружен максимум растворяющей способности бинарной расслаивающейся системы жидкость–жидкость вблизи критической точки расслаивания,³⁵ а не вблизи критической точки тройной смеси, согласно теории.³² В работе³⁶ показано, что повышенная растворяющая способность фаз жидкость–жидкость связана с аномальными коэффициентами активности в критических условиях и является универсальным свойством критических фаз. Универсальность обусловлена увеличением сжимаемости. Из-за весьма малой сжимаемости жидкостей вблизи критической точки расслаивания системы жидкость–жидкость концентрационный интервал предкритических условий весьма мал, поэтому возможность их практического использования проблематична.⁸

Более ярко универсальная сверхэкстракция проявляется в системах жидкость–жидкость в случае фазовых переходов в мицеллярных системах, «размытых» по концентрации, или в случае обилия фазовых переходов, близких ко второму роду, как в жидкокристаллических системах.^{11,37} В этих случаях степень извлечения вещества критическими жидкими фазами может достигать огромных величин, вплоть до полной гомогенизации экстрагируемых фаз. Увеличение гомогенизации с ростом второродности мицеллярной системы (с уменьшением размера мицелл) иллюстрируется рис. 2. Авторы работы¹⁸ показали на примере экстракции бензол-сульфоната уранила трибутилфосфатом, что мицеллярно-жидкокристаллическая гомогенизация такой системы физически обратима вследствие обратимой гидратации. Как видно из рис. 5, при высоких концентрациях бензолсульфоната уранила область универсальности (равенства гидратного и сольватного чисел) заканчивается, гидратация на-чинает преобладать над сольватацией и высокогидратированное органическое вещество перестает удерживаться органической фазой.

Дополнив универсальные физические эффекты специфическими химическими, можно применять процессы мицеллярной экстракции для разделения и концентрирования. Так, универсальность мицеллярной экстракции воды может быть использована в целях концентрирования при условии удержания ценного компонента (алюминия) в органической фазе за счет образования комплекса алюминия с фенолформальдегидным олигомером на стадии реэкстракции воды.³⁸ Образование комплекса с фенолформальдегидным олигомером в таком же процессе мицеллярной экстракции–реэкстракции позволяет селективно концентрировать галлий и отделять его от алюминия.³⁹ Очевидно, что роль химических реакций в процессах универсальной сверхэкстракции в системах жидкость–жидкость при атмосферном давлении аналогична роли специфических взаимодействий с соразтворителем в рассмотренных выше процессах флюидной сверхкритической экстракции.

4. Процессы универсальной сверхэкстракции через предкритическую поверхность раздела

Не меньший интерес для организации новых процессов извлечения, разделения и концентрирования вызывает принципиально иной путь использования особенностей околокритического состояния, а именно, использование перераспределения компонентов через предкритическую поверхность раздела в дальней предкритической области (см. рис. 1). Такие процессы, известные пока только для расслаивающихся систем жидкость–жидкость, происходят в удалении от критической точки расслаивания и, казалось бы, не имеют отношения к предпереходным явлениям. Однако по крайней мере по двум признакам — близости свойств и составов фаз, возникающих за счет расслоения одной (обычно водной) фазы и имеющих в своей основе один и тот же компонент

[†] См. недавно опубликованную работу C.W.Wai, Y.Jen, F.Jean, In: *Pittsburg Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Chicago III. Febr. 27–March., 1994, Abstr. Chicago, 1994. P.127*

(воду), эти процессы связаны с околокритическим состоянием вещества и могут быть рассмотрены с этой точки зрения. В соответствующих работах^{40–45} исследовались трехфазные экстракционные системы. Обнаружен новый тип систем, содержащих третью жидкую фазу, близкую по составу и свойствам к равновесной водной фазе. Третья фаза образуется в экстракционных системах простой эфир (диизопропиловый и др.) – солянокислый водный раствор, содержащий как экстрагируемые, так неэкстрагируемые эфиrom хлориды металлов. Показано,⁴⁴ что третья фаза образуется за счет «обратной экстракции» эфира в водную фазу хлористым водородом в виде гидратированного комплекса эфир – HCl, плохо растворимого как в воде, так и в эфире. Образующаяся в этих условиях вторая водная фаза способна извлекать в той или иной мере все без исключения компоненты равновесной водной фазы, в том числе и плохо-экстрагируемые, и практически неэкстрагируемые эфиrom. В этом и заключается близость рассматриваемой системы к критической точке расслаивания.

5. Экстракция в трехфазных жидких системах вблизи критической точки гомогенизации двух фаз

В исследуемом случае критическая точка расслаивания для двух предкритических фаз достаточно далека от условий эксперимента, что обеспечивает достаточно высокую селективность при извлечении различных компонентов. Например, коэффициенты распределения в солянокислой среде для железа выше 200, для олова и цинка составляют 2–5, для кобальта — порядка 1, для никеля — менее 0.1. Резко повышаются коэффициенты распределения и разделения при введении комплексообразователей. Так, благодаря образованию смешанных металлооловохлоридных комплексов с гидратированным эфиром можно извлекать практически полностью и в одну стадию платину, осмий и иридий.^{42, 43} На основании анализа данных работ^{40–45} можно сформулировать два принципа трехфазного экстракционного равновесия в предкритических условиях.

1. В третьей фазе, образовавшейся в результате расслоения одной из двух первоначально равновесных жидких фаз в дальней предкритической области, концентрируется компонент-фазообразователь, ограниченно растворимый в расслаивающейся фазе и нерастворимый или малорастворимый в нерасслаивающейся фазе.

2. Образовавшаяся в дальних предкритических условиях третья жидкая фаза является экстрагентом для всех без исключения примесей расслаивающейся фазы.

Первый принцип объясняет эффекты образования второй водной фазы и второй органической фазы в экстракционных системах с трибутилфосфатом, которая, как известно, является концентратом сольвата металла («красное масло» в системах с уранилнитратом и трибутилфосфатом в парафиновом разбавителе). Степень извлечения компонентов в третью фазу через предкритическую поверхность раздела в дальней предкритической области определяется как универсальными физическими, так и высокоселективными химическими эффектами. Важно, что впервые найденное в работах^{40–45} свойство систем проявлять повышенную экстракционную способность и селективность межфазного перераспределения компонентов является следствием нахождения системы в предкритической области. Это свойство не связано с наличием в системе третьей (органической) фазы, не играющей роли в процессах разделения.

Аналогичный эффект изучен в работах^{46–48}, в которых установлено повышенное извлечение и разделение в экстракционной системе, состоящей из двух равновесных водных фаз, одна из которых существенно обеднена водой благодаря наличию полиэтиленгликоля. Полиэтиленгликоль в этих системах выступает не как экстрагент, а как компонент-фазообразователь, способствующий образованию двух вод-

ных (общих по основному компоненту и близких по составу) фаз. Экстракция осуществляется в результате введения в систему комплексообразователей. Дополнение слабо выраженных эффектов физической селективности ярко выраженными химическими аналогично наблюдаемому при флюидной сверхкритической экстракции, однако в рассматриваемом случае процессы сверхэкстракции протекают не в сверхкритической, а в предкритической области.

6. Изменение характера фазового перехода при межфазном перераспределении на пути к критической точке

В соответствии с положением Ландау¹ о фазовых переходах первого рода, близких ко второму, и утверждением Фишера о непрерывном, чисто энтропийном характере фазового перехода в критическом состоянии⁴⁹ можно сделать некоторые выводы о характере изменения природы фазовых переходов на пути к критической точке. Если межфазное перераспределение рассматривается как фазовый переход первого рода, то на пути к критической точке он должен во все большей степени приобретать черты перехода второго рода. В работе¹³ впервые в качестве гипотезы выдвинуто предположение о том, что роль энтропии на этом пути должна возрастать, поэтому в уравнении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

энтальпийная составляющая (ΔH) скачка свободной энергии Гиббса (ΔG) должна стремиться к нулю быстрее скачка энтропийной составляющей ($T\Delta S$). В соответствии с этим кривые изменения ΔH и $T\Delta S$ должны стремиться к слиянию в единую адиабатическую кривую. При справедливости этой гипотезы на пути к критической точке (равно как и к точке фазового перехода второго рода) должна существовать область адиабатического межфазного перераспределения. Такое перераспределение в многокомпонентной двухфазной системе будет максимально селективным, максимально чувствительным к небольшим энтропийным различиям между перераспределяемыми компонентами. Иными словами, в многокомпонентных двухфазных системах на пути к критической точке должна существовать область адиабатической селективности межфазного перераспределения. Гипотеза адиабатичности термодинамически подтверждена в работе⁵⁰, обоснование адиабатичности слабых фазовых переходов первого рода построено на классической теории двухфазного потока вблизи критической точки жидкость – газ. В работе⁵¹ методом разложения давления вблизи критической точки по степеням разности текущего и критического объема показано, что вблизи критической точки уравнение линии фазового равновесия совпадает с уравнением критической изоэнтропии. Этот вывод подтверждает гипотезу адиабатичности межфазного перераспределения. Он также позволяет объяснить, почему ряд экспериментальных данных противоречит гипотезе адиабатичности. Так, λ -кривые теплоемкости вблизи критической точки симметричны именно благодаря теплоте перехода.⁴⁹ Неадиабатичны критические бесконечно разбавленные растворы.³ Это противоречие разрешается, если учесть, что при всей общности вывода⁵¹ он может быть справедливым лишь в тех случаях, когда вблизи критической точки имеется область применимости классической теории критических явлений. Классическая теория критических явлений (область малых чисел Гинзбурга) может быть справедливой для проводящих жидкостей² — растворов электролитов и жидких металлов, а также для трехфазных флюидных систем⁵² на пути к трикритической точке. Только в этих случаях возможно существование области предкритической адиабатичности межфазного перераспределения.⁵⁰

Справедливость данного вывода хорошо иллюстрируется на примере энергетики мицеллообразования. Как известно, мицеллообразование является слабым фазовым

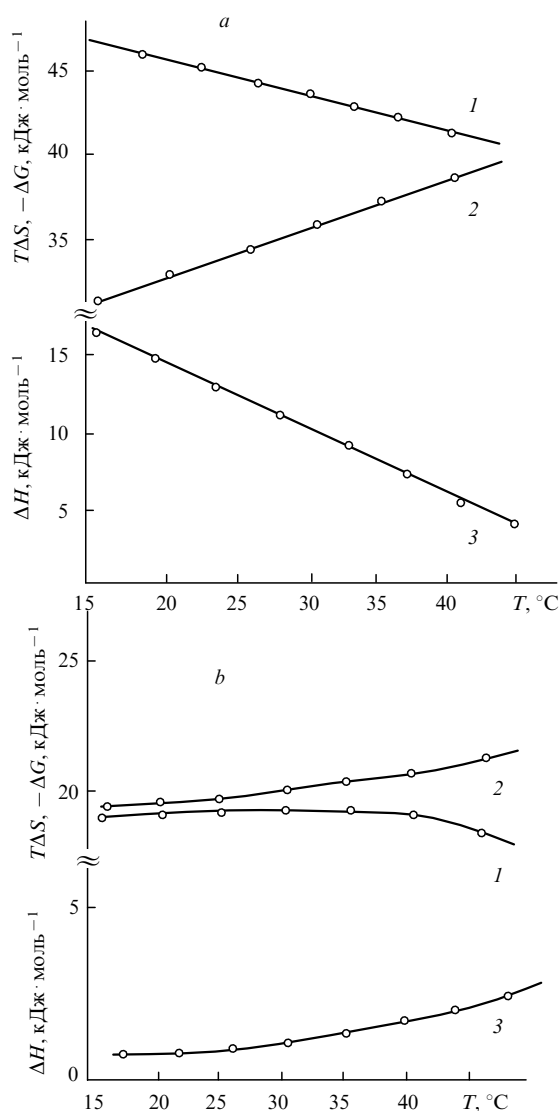


Рис. 6. Температурная зависимость тенденции к адиабатичности мицеллообразования в водных растворах неионогенных ПАВ на примере оксидилированного спирта (см.⁵³) (а) и додецилтриметил-аммонийбромида (см.⁵⁴) (б)
1 — $T\Delta S$, 2 — $-\Delta G$, 3 — ΔH

переходом первого рода (см., например,¹¹), поэтому уменьшение энергетических скачков с температурой можно трактовать как повышение критичности системы. Как видно из рис. 6, при росте критичности системы именно для растворов электролитов ярко выражена тенденция к слиянию кривых ΔG и $T\Delta S$ в единую адиабатическую кривую. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают теоретические ограничения возможности существования предкритической адиабатичности бинодали.

7. Предкритические особенности парциальных мольных объемов и межфазное перераспределение

Доказательство существования максимумов предкритической селективности следует из анализа особенностей изменения парциальных объемов на пути к критической точке. Связь экстремумов парциальных мольных объемов и растворимости в критических фазах рассмотрена выше, простейший случай растворимости жидкости в газе рассмотрен в работе⁷. Для дальнейшей предкритической области можно пока-

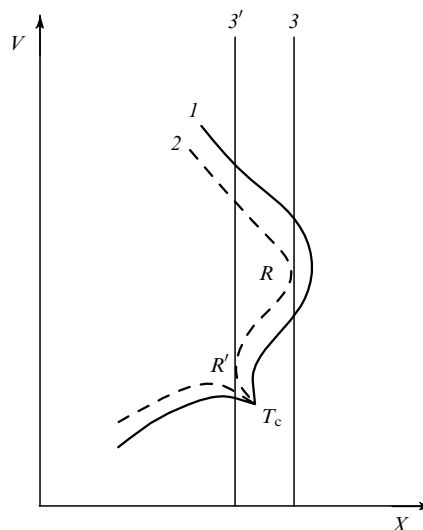


Рис. 7. Асимметрия положения критической точки на кривой сосуществования (1), обеспечивающая касание спинодали (2) перпендикуляров к оси составов в координатах объем (V)—состав (X) в экстремальных точках R и R' соответственно в дальней и ближней предкритических областях (3 и 3' — перпендикуляры к оси составов)⁵⁰

зать, что вследствие асимметричного положения критической точки относительно формы кривой сосуществования будут наблюдаться экстремумы парциальных мольных объемов $\bar{v}$ и соответственного межфазного перераспределения.^{50–55} Действительно, как видно из рис. 7, в координатах объем—состав на пути к критической точке спинодаль касается перпендикуляра к оси составов в точке R . Эта точка должна отвечать экстремуму парциального мольного объема $\bar{v}$. Данное утверждение становится очевидным, если в условии экстремума парциального мольного объема

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right) = 0$$

заменить величину $\bar{v}$ производной химического потенциала μ_2 по давлению и поменять порядок дифференцирования

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)\right]_{x_2,T} = 0 \quad (7)$$

(индекс 2 относится к растворенному веществу). Условие (7) означает, что кривые $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{P,T} = 0$ при экстремуме $\bar{v}$ не зависят от состава, т.е. касаются перпендикуляра к оси составов. Спинодаль $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{P,T} = 0$ — частный случай таких кривых, а следовательно, также должна в точке экстремума $\bar{v}$ касаться перпендикуляра к оси составов.^{50, 55} Указанный вывод имеет общетермодинамический характер, экстремум обусловлен асимметрией положения критической точки на бинодали, а асимметрия является следствием несовпадения друг с другом критических точек чистых компонентов. Более того, в системах жидкость — жидкость критические точки, как правило, располагаются на кривой сосуществования асимметрично. Единственным исключением является редкий случай равенства единице коэффициента Хандта.⁵⁶ Важно отметить, что точки экстремумов растворимости являются индивидуальной характеристикой любой бинарной системы. Соответственно в многокомпонентной системе точки экстремумов растворяющей способности характеризуют область максимума селективности растворяющей способности одной фазы по отношению к компонентам другой фазы. Этот максимум связан с наличием экстремумов на

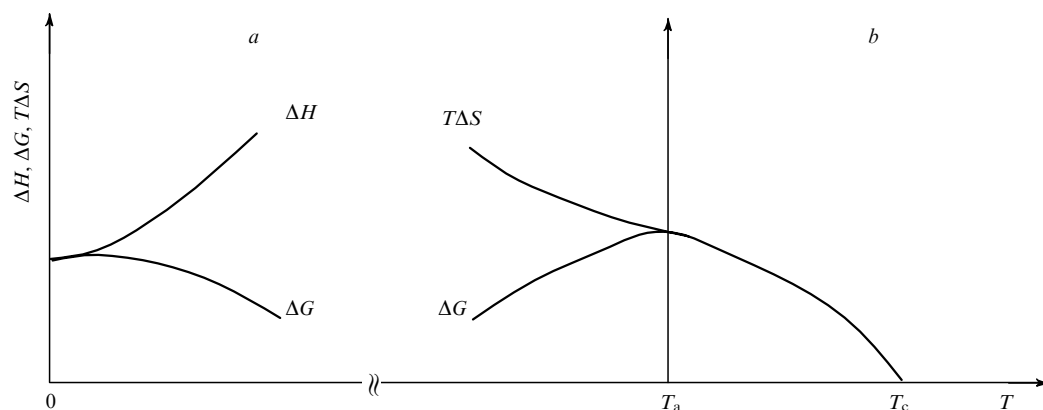


Рис. 8. Симметрия тепловой теоремы Нернста (а) и универсальной предкритической адиабатичности межфазного распределения в классических предкритических флюидах (b).

T_c — критическая температура, T_a — температура перехода к адиабатичности

кривой сосуществования и в общем случае может находиться достаточно далеко от критической точки, в дальней предкритической области. Однако существование экстремумов на спинодали, в которых она касается перпендикуляра к оси составов в координатах объем–состав (см. рис. 7), и рассматриваемых термодинамических следствий из этого факта для межфазного перераспределения возможно не только в дальней, но и в ближней предкритической области, в которой теория предсказывает сингулярность кривой сосуществования и симбатной с ней спинодали (см., например,⁵⁷). Наклон кривой сосуществования в классической области вблизи критической точки — одна из фундаментальных характеристик любой бинарной системы.⁵⁸ Переход к универсальности (предкритической особенности) еще раз обеспечивает справедливость приведенного доказательства существования максимума адиабатической селективности предкритического межфазного перераспределения. Существование в этих условиях области, в которой спинодаль касается перпендикуляра к оси составов, является геометрической необходимостью, как и в дальней критической области (см. рис. 7). Соответственно в многокомпонентных двухфазных системах на пути к критической точке должны существовать два максимума предкритической селективности в дальней и ближней предкритических областях.⁵⁰

8. Степень общности прогнозируемых закономерностей околокритической селективности межфазного перераспределения

Согласно Кану⁵⁹ объемные свойства равновесных фаз в предкритической области изменяются симбатно с поверхностными свойствами. Развивая и обобщая это положение, можно утверждать, что области особенностей поверхностных и объемных свойств на пути к критической точке взаимосвязаны: во всех случаях областям переходов смачивания соответствуют области адиабатической селективности, и наоборот. В частности, в трехфазных системах в области переходов Кана от несмачивания к смачиванию промежуточной фазой γ фаз α и β должна наблюдаться максимальная селективность извлечения в смачивающую фазу при адиабатичности межфазного перераспределения.

Об общем характере прогнозируемой закономерности свидетельствует рис. 8. Видно, что тенденция к слиянию кривых изменений составляющих термодинамического потенциала для слабых фазовых переходов первого рода на пути к критической точке вдоль кривой сосуществования находится в симметричном соответствии с тепловой теорией Нернста.^{60, 61}

Однако необходимо подчеркнуть, что общность утверждения о существовании предкритической адиабатической селективности ограничена случаем классических предкритических флюидов, т.е. существованием на пути к критической точке области справедливости классической теории критических явлений. Также существенно наличие не одной, а двух областей предкритической адиабатической селективности межфазного перераспределения в многокомпонентных системах. Это утверждение в рамках развиваемой концепции находит подтверждение и в наблюдаемой в эксперименте последовательности переходов Кана на пути к критической точке,²³ что, возможно, связано с наличием нескольких точек пересечения кривых ΔG и $T\Delta S$ на рис. 8.

Области достижения максимального разделения, как и области переходов смачивания, могут быть удалены от критической точки по кривой сосуществования. Так, переходы Кана находили на несколько десятков градусов ниже критической точки.²³ Развивая и обобщая положение Кана о симбатности поверхностных и объемных свойств, можно утверждать, что, по-видимому, именно в этой области переходов Кана недавно обнаружен выраженный максимум селективности с практически полным извлечением одних компонентов при слабом извлечении других из водной фазы в пропан при флюидной экстракции ряда красителей в присутствии аэрозоля ОТ (ди-2-этилгексилсульфосукцината натрия) при 25°C за несколько десятков градусов до критической точки пропана (критическая точка пропана 96.7°C).⁶¹ Важно, что именно в этой области, согласно⁶², происходит и гомогенизация двухфазной системы пропан–аэрозоль ОТ–вода, условия которой, как и условия селективности, резко зависят от давления. Именно в этой области мы имеем дело с физической сверхэкстракцией, но, поскольку эта сверхэкстракция происходит не в критическую фазу, а в предкритическую на пути к критической точке, то ее универсальность сочетается и с универсальным максимумом физической селективности предкритического межфазного распределения, существование которого предсказано в работе¹³, термодинамически обосновано в работе⁵⁰ и, наконец, экспериментально подтверждено в статье⁶².

Максимуму селективности межфазного перераспределения через предкритическую поверхность раздела в закритической области соответствует максимум селективности извлечения в сверхкритическую фазу компонентов некритических фаз через некритическую поверхность раздела, т.е. при обычной флюидной сверхкритической экстракции (рис. 9). Существование такого максимума показано на рис. 9 на примере флюидной сверхкритической экстракции терпенов диоксидом углерода.⁶³ Заметим, что во всех случаях макси-

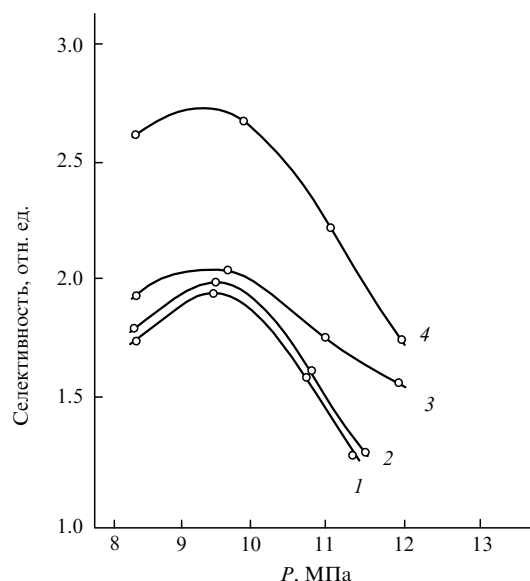


Рис. 9. Селективность в сверхкритической области в зависимости от давления при различных температурах для экстракции терпенов CO_2 (см. ⁶³)
1 — 40°C, 2 — 50°C, 3 — 60°C, 4 — 70°C

мумы селективности находятся на пути к критической точке, а не в непосредственной близости от нее. Существование селективного извлечения в области предпереходных явлений, обсуждаемых в современных теориях, противоречило бы существованию современной теории критических явлений, один из основных выводов которой — вывод об универсальности свойств вещества в этих условиях. Этот вывод подтвержден экспериментально в работе ⁶⁴, где показано, что при равновесии критической и обычной фаз растворенные вещества находятся в них в одинаковом соотношении. Важен также вывод о том, что в обеих областях максимальной околоскритической селективности (предкритической и закритической) слабо выраженные эффекты универсальной физической селективности могут быть дополнены ярко выраженными специфическими химическими эффектами селективного комплексообразования. Это наблюдается и в широко известных процессах флюидной сверхкритической экстракции, и в новых описанных процессах флюидной предкритической сверхэкстракции.

IV. О возможности предкритической селективности в ультрамикрорегетерогенных системах

Заканчивая феноменологическое рассмотрение закономерностей околоскритической сверхэкстракции остановимся еще на одном утверждении, касающемся ультрамикрорегетерогенных предкритических систем. Переходы смачивания, сопровождаемые адиабатическим и высокоселективным межфазным перераспределением, должны существовать и в ультрамикрорегетерогенных системах жидкость — жидкость и жидкость — газ на пути к «чистому» фазовому переходу второго рода. Действительно, до тех пор, пока в ультрамикрорегетерогенной системе правомерно представление о поверхности раздела, эту поверхность можно рассматривать как условную «стенку» (С) с равновесным краевым углом смачивания и применять закон Юнга

$$\sigma_{1,2} \cos \theta = \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}. \quad (8)$$

Используя подход Кана, ⁵⁹ предположим, что на пути к «чистому» фазовому переходу второго рода разность меж-

фазных энергий ($\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$) определяется в основном составами равновесных фаз (J) и зависит от температуры так же, как $(\varphi_2 - \varphi_1)$, т.е. в соответствии с универсальным скейлинговым соотношением

$$(\varphi_2 - \varphi_1) \sim t^\beta \quad (9)$$

где β — критический показатель, равный 0.33. На пути к фазовому переходу второго рода, как и на пути к критической точке, справедливо универсальное соотношение

$$\sigma_{1,2} \sim t^\mu \quad (10)$$

где μ — критический показатель, равный 1.26. Из соотношений (8)–(10) имеем

$$\cos \theta \sim t^{(\beta - \mu)}; \quad \beta - \mu = -0.93 \quad (11)$$

Согласно соотношению (11), максимальное смачивание в тройной двухфазной ультрамикрорегетерогенной системе должно наблюдаться в некотором удалении от фазового перехода второго рода, т.е. на пути к нему, аналогично переходам смачивания на пути к критической точке в оригинальной работе Кана. ⁵⁹

К такому же результату можно прийти, рассматривая в качестве условной «стенки» любой третий компонент. Соответственно на пути к «чистому» фазовому переходу второго рода получим максимум смачивания этого компонента, а значит, и максимум адсорбции его ультрамикрорегетерогенной частицей. Поскольку смачивающая фаза (по крайней мере, в трехкомпонентных системах) является термодинамически неустойчивой (с учетом возможных изменений масс фаз), она будет извлекающей фазой. Совокупность же точек максимального смачивания и максимальной сорбции для разных компонентов будет характеризовать область максимальной селективности. ⁵⁰ Межфазное перераспределение при этом должно быть близким к адиабатическому. В частности, это явление должно наблюдаться вблизи адиабатических переходов мицеллообразования (см. рис. 6, б).

V. Химическая реакция в фазе-экстрагенте и сверхкритическая экстракция в эту фазу

1. Химическая реакция и критическая фаза

Как показано в работе ³, кажущаяся константа химической реакции димеризации ($2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$) в критической фазе (в предельно разбавленном критическом растворе в CO_2) увеличивается и устремляется если не к бесконечности, то к конечному, отличному от нуля, значению. Термодинамическая константа димеризации выражается через химические потенциалы и поэтому не может иметь особенностей в критической точке (химические потенциалы могут иметь особенности лишь в старших производных ²).

Аналогичное утверждение справедливо и для рассмотренных в работе ⁶⁵ и интерпретированных в статье ³⁶ экспериментальных данных о димеризации диоксида азота вблизи критической точки жидкость — жидкость в системе перфторциклогексан — четыреххлористый углерод. Эти данные свидетельствуют о наличии особенностей коэффициентов активности в критических условиях. Показано, что при любом способе интерпретации данных работы ⁶⁵ они подтверждают наличие сверхэкстракции в систему жидкость — жидкость вблизи ее критической точки расслаивания. Кажущееся же уменьшение константы скорости химической реакции в критических условиях связано, по-видимому, не только с аномалиями коэффициентов активности, но и с устремлением коэффициента диффузии к нулю в критических условиях. ⁶⁶

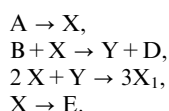
Действительно, в мицеллярных системах, в которых условия критичности (флуктуации) наблюдаются не в объеме фазы, а на поверхности мицелл, происходит ускорение химических реакций («мицеллярный катализ» ^{67, 68}). Но проблема

взаимоотношения химической реакции и фазового перехода имеет и другие аспекты. Так, полимеризация серы во многих органических растворителях приводит к появлению нижней критической точки расслаивания.⁶⁹ Подобным же образом проявляется влияние химической реакции на фазовый переход в системах с Н-связью. В работе⁶⁹ теоретически рассматриваются и другие возможные случаи воздействия химической реакции на фазовый переход (не найденные еще экспериментально), в которых эта реакция выступает как движущая сила фазового перехода.

В работе⁷⁰ показана возможность стабилизации критического состояния (точнее, метастабильности) за счет протекания в гомогенной метастабильной критической фазе относительно медленной химической реакции.

2. Химическая реакция как слабый фазовый переход первого рода

Наиболее интересный аспект взаимосвязи химической реакции и фазового перехода второго рода или критических явлений заключается в рассмотрении самой химической реакции вблизи положения равновесия (точки эквивалентности) как слабого фазового перехода первого рода или как особого фазового перехода с выраженными чертами второродности. Теоретически для простейшей одномерной модели этот вопрос был рассмотрен в работах^{71, 72}, в которых исследовались реакции типа



Предполагалось, что реакции протекают вблизи положения равновесия. Методом приведенных возмущений нашли в них черты перехода второго рода.

В работе⁷³ показано в рамках теории Ландау, что химическая реакция может быть рассмотрена как фазовый переход второго рода даже вдали от равновесия.

В соответствии с этими теоретическими положениями и концепцией, согласно которой любые элементы перехода второго рода в фазе должны приводить к сверхэкстракции в эту фазу, находятся и литературные данные по сверхэкстракции мицеллярными жидкокристаллическими алкилфенольными фазами в области нейтральных рН любых

компонентов сопряженных фаз. Эти данные интерпретированы нами в работах^{10, 11, 17} как проявление сверхкритической экстракции при атмосферном давлении. Более того, показано,^{74, 75} что при экстракции сольватами металлов с трибутилфосфатом и другими органическими экстрагентами наблюдается сверхстехиометрическое пересыщение органической фазы. Авторы работ^{74, 75} трактуют экстракцию азотной кислоты трибутилфосфатом как физическое явление. В работе⁷⁶ показана несостоятельность представлений авторов работ^{74, 75} о димеризации азотной кислоты в органической фазе. Для объяснения явления постулируется образование в органической фазе смеси моно-, ди-, три- и тетра-сольватов азотной кислоты. Однако при таком варианте для описания почти линейной изотермы экстракции без всякой тенденции к насыщению, которую авторы работы⁷⁶ нашли по данным статей^{74, 75} для зависимости извлечения азотной кислоты в трибутилфосфатный сольват уранилнитрата от концентрации азотной кислоты в водной фазе, требуются четыре эмпирические константы. Между тем в работе¹⁰ показано, что аналогичные изотермы без всякой тенденции к насыщению наблюдаются для мицеллообразования, описываемого как фазовый переход второго рода,⁷⁷ равно как и для мицеллярной экстракции дибутилфосфата меди тетрахлорметаном.^{10, 18}

Из рис. 10 видно, что закономерности мицеллообразования, мицеллярной экстракции и экстракции сольватами металлов аналогичны: извлечение в органическую фазу не имеет тенденции к насыщению (к выходу изотермы экстракции на горизонталь). Точно такой же вид имеет изотерма мицеллообразования, рассматриваемого как фазовый переход первого рода, близкий ко второму. Этот экспериментальный факт согласуется с утверждением,⁷⁸ что многие эффекты, традиционно рассматриваемые как химические, на самом деле являются физическими эффектами, в данном случае эффектами универсальной физической сверхэкстракции при атмосферном давлении. Остается пока открытым вопрос о механизме этого процесса — осуществляется ли он за счет перехода второго рода или же, как утверждают авторы работы⁷⁹, экспериментально обнаружившие анизотропию в сольватах, за счет жидкокристаллических переходов. В любом случае ясно, что мы имеем дело со сверхкритической экстракцией при атмосферном давлении, но если эта сверхэкстракция осуществляется за счет второродности химической реакции, то экстрагентами могут быть

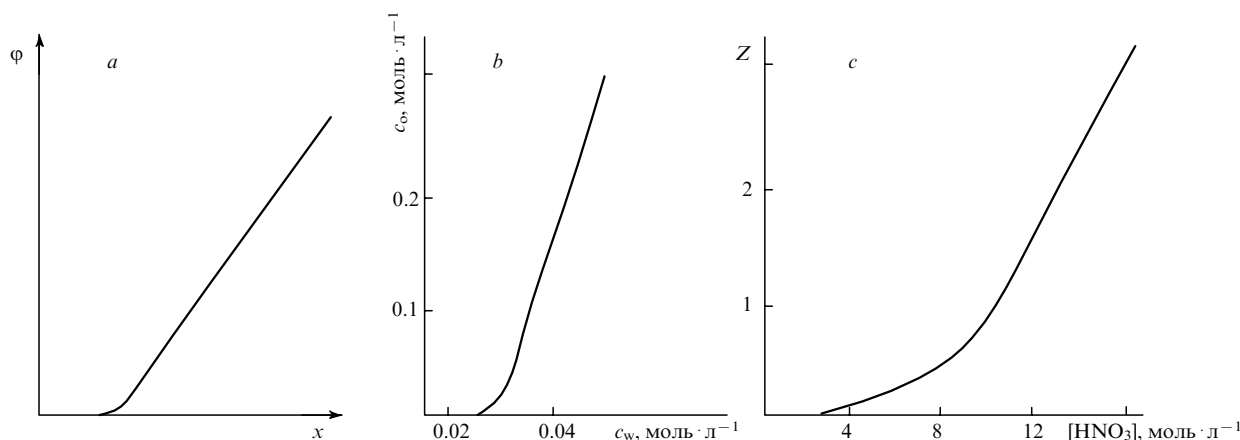


Рис. 10. Зависимости концентрации мономеров, объединенных в мицеллы (ϕ), от общей концентрации мономеров x (a); концентрации меди в органической фазе от ее концентрации в водной фазе при мицеллярной экстракции тетрахлорметаном (b); отношения концентраций азотной кислоты и трибутилфосфатного сольвата уранилнитрата в органической фазе (Z) от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции азотной кислоты в трибутилфосфатный сольват уранилнитрата (c);

a, b — по данным работы¹¹, c — по данным работы⁷⁶

любые сольваты, равно как и другие химические соединения в органической фазе, а экстрагируемыми солями — соли любых металлов. Если же сверхэкстракция осуществляется за счет второродности жидкокристаллических переходов, то экстрагентами могут быть лишь молекулы мезогенов.

Литература

- Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика. Ч. 1.* Наука, Москва, 1976
- М.А.Анисимов. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.* Наука, Москва, 1987
- И.Р.Кричевский. *Термодинамика критически бесконечно разбавленных растворов.* Химия, Москва, 1975
- M.Gitterman, J. Procaccia. *J. Chem. Phys.*, **78**, 2648 (1983)
- А.М.Розен. *Журн. физ. химии*, **50**, 1381 (1976)
- T.Morigoshi, Y.Yosaki, T.Sakamoto. *J. Chem. Thermodynamic.*, **20**, 589 (1988)
- И.Р.Кричевский. *Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях.* Госхимиздат, Москва, 1952
- В.Г.Юркин, А.С.Никифоров. *Докл. АН СССР*, **314**, 412 (1990)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **59**, 2104 (1985)
- В.Г.Юркин, А.С.Никифоров. *Докл. АН СССР*, **302**, 896 (1988)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **63**, 493 (1989)
- Е.Д.Шукин, А.В.Перцов, Е.О.Амелина. *Коллоидная химия*, Изд-во МГУ, Москва, 1982
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **63**, 501 (1989)
- P.G.Debenedetti. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2203 (1987)
- I.B.Pelsche, P.G.Debenedetti. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7075 (1989)
- В.М.Глазов, С.П.Ким, К.Б.Нуров. *Журн. физ. химии*, **64**, 1985 (1990)
- В.Г.Юркин, А.М.Розен, А.С.Никифоров. *Докл. АН СССР*, **294**, 161 (1987)
- В.А.Щербаков, Л.Л.Щербакова, Е.О.Ашевская. *Докл. АН СССР*, **316**, 943 (1991)
- P.A.Winsor. In *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworths, London, 1954. P.58
- В.А.Ефремов, А.Р.Хохлов. В кн. *Интерполимерные комплексы (Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф.)* Изд-во химии древесины, Рига, 1989. С.81
- Ю.А.Израэль. *Кислотные дожди.* Гидрометеониздат, Ленинград, 1983
- J.C.Wheeler, G.Morrison, R.F.Chang. *J. Chem. Phys.*, **83**, 5837 (1985)
- А.И.Долинный, Б.А.Огарев. *Успехи химии*, **57**, 1769 (1988)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **63**, 493 (1989)
- Е.В.Юртов, М.Ю.Королева. *Успехи химии*, **60**, 2422 (1991)
- А.А.Пичугин, Б.В.Тарасов. *Успехи химии*, **60**, 2412 (1991)
- Supercritical Fluid: Chemical Engineering Principles and Application.* (Eds N.G.Scuires, M.E.Paulaytis). ACS, Symp. Ser. 329, Washington, 1987
- Supercritical Fluid Science and Technology.* (Ed. M.E.Paulaytis). ACS, Symp. Ser. 400, Washington, 1989
- E.U.Frank. *Fluid Phase Equilib.*, **10**, 211 (1989)
- S.T.Simon, D.L.Fing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1482 (1993)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **58**, 1033 (1984)
- J. Procaccia, M.Gitterman. *J. Chem. Phys.*, **78**, 5275 (1983)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **58**, 1292 (1984)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **59**, 2104 (1985)
- Z.Ludmer, R.Shinnar, V.Yachot. *AIChE J.*, **33**, 1776 (1987)
- В.Г.Юркин. *Журн. физ. химии*, **63**, 498 (1989)
- В.Г.Юркин. В кн. *IX Всесоюз. конф. по экстракции (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1991. С.43
- В.В.Апанасенко, А.М.Резник, В.Н.Соколова. *Докл. АН СССР*, **315**, 106 (1990)
- В.В.Апанасенко, А.М.Резник, Г.В.Власенко, В.Н.Соколова. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2964 (1991)
- Ю.П.Денисов, Л.Б.Калинина, А.С.Халонин. В кн. *Вторая Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1977. С.36
- Ю.П.Денисов, Л.Б.Калинина, А.С.Халонин. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, **22**, 47 (1979)
- Л.Б.Калинина. *Тр. Ленинград. политех. ин-та*, (373), 65 (1980)
- Э.Г.Новаковская, Л.Б.Калинина, А.С.Халонин. *Тр. Ленинград. политех. ин-та*, (373), 72 (1980)
- Л.Б.Калинина, А.С.Халонин, В.Г.Юркин. В кн. *VII Всесоюз. конф. по химии экстракции (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1984. С. 47
- Л.Б.Калинина, Э.Г.Новаковская, А.С.Халонин. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, **26**, 177 (1983)
- В.М.Шкинев, Т.И.Нифантьева, Н.П.Молочникова, Г.А.Воробьева, Б.Я.Спиваков, Б.Ф.Мясоедов, Ю.А.Золотов. В кн. *IX Всесоюз. конф. по экстракции (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1991. С.29
- Т.И.Царева, В.М.Шкинев, Б.Ю.Спиваков, Ю.А.Золотов. *Докл. АН СССР*, **273**, 107 (1983)
- Т.И.Нифантьева, В.М.Шкинев, Б.Я.Спиваков, Ю.А.Золотов. *Докл. АН СССР*, **308**, 879 (1989)
- М.Фишер. *Природа критического состояния.* Мир, Москва, 1968.
- В.Г.Юркин, А.С.Никифоров. *Докл. АН СССР*, **316**, 675 (1991)
- И.И.Новиков, Т.И.Новикова. *Инж.-физ. журн.*, **57**, 186 (1989)
- Дж. Роулинсон, Б.Уидом. *Молекулярная теория капиллярности.* Мир, Москва, 1986.
- Л.Г.Исакович, З.Н.Маркина. *Коллоид. журн.*, **50**, 571 (1988)
- З.Н.Маркина, Л.Г.Исакович. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **30**, 94 (1989)
- А.Ю.Намиот. *Журн. физ. химии*, **63**, 537 (1989)
- А.Фрэнсис. *Равновесие жидкость — жидкость.* Химия, Москва, 1969.
- Ю.Б.Мельниченко. *Журн. физ. химии*, **63**, 3153 (1989)
- Е.Д.Солдатова, М.В.Мажаров. *Журн. физ. химии*, **62**, 214 (1988)
- J.W.Cahn. *J. Chem. Phys.*, **66**, 3667 (1977)
- В.Г.Юркин. В кн. *XIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике Т.2 (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1991. С.128
- В.Г.Юркин. В кн. *IX Всесоюз. конф. по экстракции (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1991. С.72
- R.O.Smyth, J.L.Fulton, J.P.Blitz, J.M.Tingey. *J. Phys. Chem.*, **94**, 781 (1990)
- P.Temelli, J.P.O'Connel, C.S.Chen, K.J.Braddock. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 618 (1990)
- С.М.Ходеева, И.А.Корбутова, Е.С.Соколова. *Журн. физ. химии*, **63**, 364 (1989)
- I.L.Tveecrem, R.H.Cohn, S.C.Greer, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3602 (1987)
- T.H.Maugh. *Science*, **227**, 738 (1985)
- Н.П.Песков. В кн. *Физико-химические основы коллоидной науки.* Госхимтехиздат, Москва, Ленинград, 1932. С.159
- С.Мас Иннес. *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 878 (1914)
- L.R.Corrales, J.C.Wheeler. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7097 (1989)
- Y.Albeck, M.Gitterman. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 588 (1988)
- Y.Kuramoto, T.Tsuzuki. *Progr. Theor. Phys.*, **52**, 1399 (1974)
- Y.Kuramoto, T.Tsuzuki. *Progr. Theor. Phys.*, **54**, 60 (1975)
- H.Mashijama, A.Ito, T.Ohta. *Progr. Theor. Phys.*, **54**, 1050 (1975)
- Ю.С.Федоров, Б.Я.Зильберман. *Радиохимия*, **28**, 33 (1986)
- Ю.С.Федоров, Б.Я.Зильберман. *Радиохимия*, **28**, 37 (1986)
- А.М.Розен, Л.Г.Андруцкий. *Радиохимия*, **32**, 78 (1990)
- М.А.Анисимов, Н.Ф.Казакова, А.С.Курляндский. *Коллоид. журн.*, **49**, 424 (1987)
- В.А.Щербаков. В кн. *Проблемы современной химии координационных соединений.* Изд-во С.-Петербургского ун-та, С.-Петербург, 1993. С.48
- В.А.Щербаков, Л.Л.Щербакова, Г.С.Марков. В кн. *IX Всесоюз. конф. по экстракции (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1991. С.71

**THEORETICAL BACKGROUNDS OF APPLICATION OF TRANSCRITICAL STATE
FEATURES FOR EXTRACTION, SEPARATION AND CONCENTRATING.
PATHWAYS OF TRANSCRITICAL SUPEREXTRACTION**

V.G.Yurkin

*A.A.Bochvar Institute for Inorganic Materials,
5, Ul. Rogova, 123060 Moscow, Russian Federation, Fax (095)925–5973*

Physical-chemical backgrounds of known fluid supercritical extraction processes and qualitatively new transcritical extraction processes are considered within unified approach based on conclusions of modern fluctuation theory of phase transition for the liquid–liquid systems both near critical point and in ultramicroheterogeneous systems with subtransitional dispersive phase at micellar and liquid crystalline transitions. It is shown that increased selectivity regions of interfacial redistribution exist on the pathway to critical point both in supercritical and in subcritical conditions, subcritical maximum of selectivity occurring only in the case of applicability of classical critical phenomena theory. It is shown that upon selective extraction both to supercritical and subcritical phase weakly expressed universal physical selectivity could be supplemented by more strong specific chemical effects of selective complexation. The possibility is shown to consider chemical reaction in homogeneous phase as phase transition of first order close to phase transition of second order; accordingly universal physical superextraction into this phase is observed.

Bibliography — 79 references.

Received 10th September 1994