

VLASTNOSTI A POUŽITÍ SUPERKRITICKÉ VODY

MARKÉTA ZYCHOVÁ^{a,b}, MARIANA RŮŽIČKOVÁ^a, JAN MACÁK^b a VÁCLAV JANDA^b

^a Centrum výzkumu Řež s.r.o., Husinec-Řež 130, 25068 Řež, ^b Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6-Dejvice
jan.macak@vscht.cz, vaclav.janda@vscht.cz
zyc@cvrez.cz, ruz@cvrez.cz

Došlo 28.11.11, přepracováno 23.4.12, přijato 5.6.12.

Klíčová slova: superkritická voda, vlastnosti, využití, působení

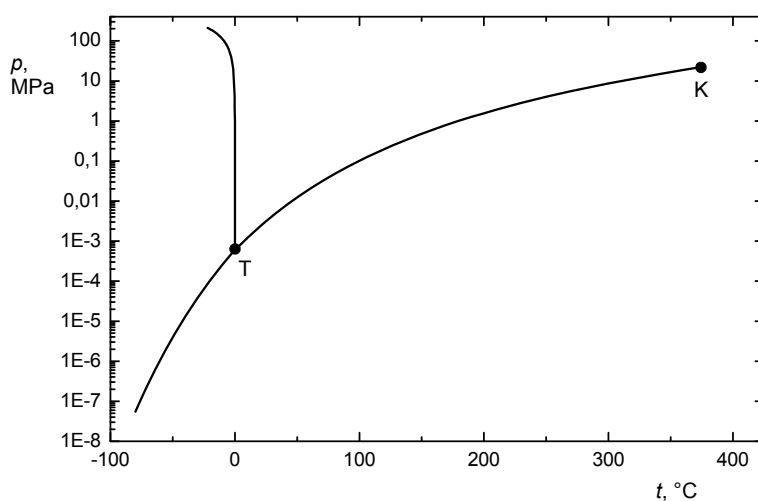
Obsah

1. Úvod
2. Fyzikální a chemické vlastnosti superkritické vody
 - 2.1. Hustota
 - 2.2. Rozpouštěcí vlastnosti
 - 2.3. Měrná tepelná kapacita
 - 2.4. Korozivita
 - 2.4.1. Lokální korozní formy
 - 2.4.2. Rovnoměrná korozie
3. Použití superkritické vody
 - 3.1. Extrakce

- 3.2. Oxidace
- 3.3. Zplyňování
- 3.4. Reakční prostředí pro syntézu
- 3.5. Chladivo v energetice
4. Shrnutí

1. Úvod

Superkritická voda (SCW) je považována za velmi slibné chemické médium s možným využitím v mnoha oblastech, např. teplonosné médium s výbornými vlastnostmi, rozklad toxických organických sloučenin, výroba velmi jemných částic, výroba vodíku a organická syntéza¹. SCW rozumíme takovou vodu, která překračuje teplotu 374 °C a tlak 22,1 MPa, které definují kritický bod vody (obr. 1). Po překročení těchto hodnot voda dramaticky mění své vlastnosti a přechází do tzv. superkritického stavu. SCW je médium z chemického hlediska velmi zajímavé, neboť může zastávat několik funkcí. Může působit jako rozpouštědlo, katalyzátor, případně jako reakční činidlo, záleží, v jaké směsi se nachází². SCW se využívá v současném průmyslu v několika procesech. Slouží jako chladivo nadkritických uhelných bloků tepelných elektráren, tedy jako teplonosné médium, jako rozpouštědlo používané při nadkritické extrakci, zplyňovací médium využívané při zplyňování a zkvalňování biomasy, případně uhlí a v procesech likvidace škodlivých organických odpadů je užíváno tzv. oxidace superkritickou vodou (SCWO), zajištěné směsí superkritické vody a oxidačních činidel³.



Obr. 1. Diagram tlak – teplota vody. T – trojný bod, K – kritický bod⁴

Tabulka I
Procesy využívající superkritickou vodu (SCW)³

Proces	Využitá vlastnost SCW
Chemické reakce (syntézy)	vysoká rozpustnost organických látek, ovlivnitelná koncentrace H^+ a OH^- iontů
Hydrotermické procesy	změněné rozpustnosti
Degradace odpadů oxidací (SCWO)	rozpustnost organických látek a kyslíku
Redukce radioaktivních odpadů	rozpustnost organických látek a kyslíku a anorganických látek
Konverze biomasy	rozpustnost organických látek
Degradace plastů	rozpustnost monomerů
Syntéza nanočástic	nízká rozpustnost solí

Velkou výhodou vody oproti ostatním médiím používaným v obdobných procesech je její nízká cena a nulová toxicita. Přitom, vzhledem k dramatické změně vlastností po přechodu do superkritického stavu, může fungovat se srovnatelnou, nebo dokonce vyšší účinností než běžně používané látky². Využití superkritické vody v různých syntézách, nebo naopak degradačních reakcích je uvedeno v tab. I.

Znalosti a zkušenosti z použití SCW jako chladiva ve fosilních superkritických blocích lze využít při navrhování jednoho ze systémů jaderných reaktorů čtvrté generace a to superkritickou vodou chlazeného reaktoru (SCWR)⁵.

Největší problém v použití SCW je výběr vhodného konstrukčního materiálu pro zařízení pracující se SCW, neboť jako prostředí je velmi korozně náročná. Pro volbu vhodného konstrukčního materiálu je třeba provést rozvalu, jaké vlivy na materiál budou působit. Například prostředí SCWO s vysokými koncentracemi kyslíku nebo peroxidu vodíku je mnohem korozně agresivnější než superkritická voda použitá ve vysoké čistotě jako chladivo energetického bloku. Aplikaci SCW do běžného použití v průmyslu proto brání jeden krok – výběr vhodného materiálu s rozumnou korozní odolností působení SCW (cit.⁶). Vzhledem k velmi náročným podmínkám a zejména vysoké teplotě, které je materiál vystaven, by měl mít nízkou teplotní roztažnost a dobře odolávat tečení.

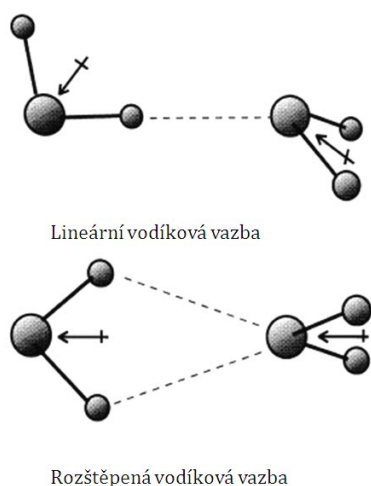
Zajímavý je i výskyt SCW v přírodě; vede k fenoménu, který je znám jako „černí kuřáci“. Relativně extrémních podmínek, které definují oblast existence SCW je dosaženo na oceánském dně nebo v zóně hlubokomořských oceánských příkopů. Tlak vyšší, než je tlak kritický, je zajištěn hydrostatickým tlakem vody a nadkritická teplota ohřevem od zemského magmatu. Mořská voda infiltruje do pásma s vyšší teplotou, ohřívá se a mění se na SCW. Díky svým unikátním vlastnostem (viz dále) rozpouští v horninovém podloží řadu za běžných okolností nerozpustných minerálů. SCW obohacená minerály je vytlačována z kotle na mořské dno průduchy a po bezprostředním ochlazení SCW okolní mořskou vodou dochází ke srážení řady v ní rozpuštěných minerálů. Dochází tak k tvorbě sopouchů, takzvaných „černých kuřáků“ (z angl. „black smokers“). Černá barva sráženin je dána především přítomností sulfidů železa. V okolí černých kuřáků vzniká

biotop založený především na mikroorganismech metabolizujících síru, což jej velmi odlišuje od principu fungování společenstev za běžných podmínek. To, že tyto poměrně složité biotopy fungují a přežívají za extrémních podmínek, ukazuje na stabilitu černých kuřáků. Pokud chceme o tomto jevu získat hlubší informace, postačí do internetového vyhledávače zadat heslo „černí kuřáci“, nebo lépe „black smokers“, a obdržíme spoustu odkazů na texty, obrázky i krásná videa.

2. Fyzikální a chemické vlastnosti superkritické vody

Jedním z nejdůležitějších faktorů určujících jedinečné vlastnosti vody je existence vodíkových můstků. Za normálních okolních podmínek jsou molekuly vody propojeny sítí tvořenou právě vodíkovými můstky. Protože vznik těchto vazeb je exotermický proces, se vzrůstající teplotou se síť vodíkových můstků narušuje. Po překročení kritického bodu síť prakticky zaniká a vzniká soubor samostatných „hroznů“ (klastřů) molekul H_2O bez vzájemných interakcí². Při teplotě 400 °C je síť vodíkových vazeb zcela rozbita. Vodíkové můstky přítomné v „hroznech“ mění po překročení kritické teploty strukturu a mezi původně přítomnými lineárními vodíkovými vazbami (LHB) se objevují tzv. rozštěpené vodíkové vazby (BHB) (obr. 2). Při vytvoření BHB na rozdíl od LHB je dipólový moment obou molekul vody v jednom směru, jak je vidět na obr. 2. V roztoku se tato soustava tvořená dvojicí atomů vody chová jako silnější bipolární rozpouštědlo v porovnání s ostatními molekulami vody, což ovlivňuje lokální elektrostatické prostředí a solvatační schopnosti⁷.

Vymizení vodíkové sítě a částečně i vznik rozštěpených vazeb jsou zodpovědné za dramatickou změnu fyzikálně chemických vlastností vody v superkritickém stavu². Voda se po překročení kritických podmínek stává v podstatě hustým plynem, který si zachovává charakteristické vlastnosti plynu, zvláště vlastnosti transportní, například difuzivitu. Na straně druhé se vyznačuje i vlastnostmi charakteristickými pro kapaliny, například hustota tohoto média je blíže právě kapalnému stavu⁸.

Obr. 2. Lineární a rozštěpená vodíková vazba⁷

2.1. Hustota

Jedním z důležitých parametrů, který prochází v okolí kritického bodu významnou proměnou, je hustota. Se zvyšující se teplotou a za spolupůsobení rozpadu vodíkových můstků hustota média klesá, jak je vidět na obr. 3 (cit.³). Se změnou hustoty velmi dobře korespondují změny dalších veličin. V blízkém okolí kritického bodu je však hustota srovnatelná s hustotou kapalin a tudíž je její solvatační schopnost srovnatelná s kapalinami. SCW rozdělujeme dle hustoty do dvou oblastí – vysokohustotní a nízkohustotní⁹. Voda do cca 400 °C a tlaku 25 MPa se chová podobně

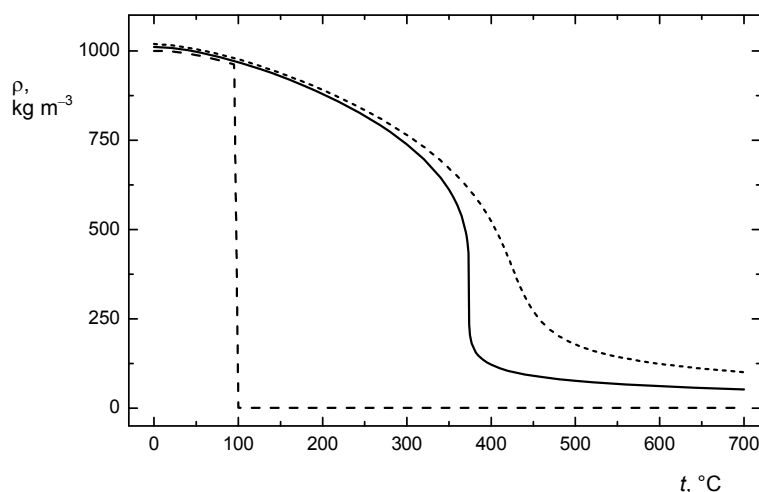
jako voda při pokojové teplotě a označujeme ji jako vysokohustotní superkritická voda (HDSCW). V HDSCW jsou rozpustné jak iontové látky, tak plyny a organické látky a současně jsou zde upřednostňovány iontové reakce. Po překročení této teploty se voda dostane do tzv. nízkohustotní (LDSCW) oblasti a její vlastnosti se začnou rapidně měnit – charakter závislosti pro fyzikálně-chemické veličiny se zcela obrátí, např. rozpustnost polárních látek, která ve vodě obvykle s teplotou roste, začne v LDSCW s rostoucí teplotou prudce klesat^{3,10}.

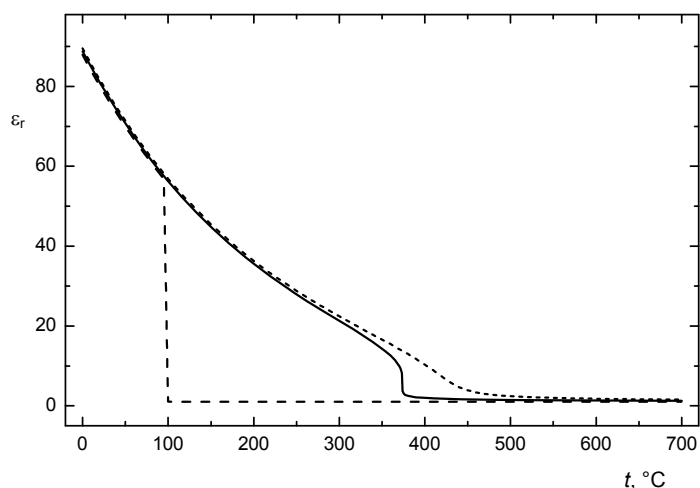
2.2. Rozpouštěcí vlastnosti

Vzhledem k zániku vodíkových můstků a zároveň rapidnímu poklesu hodnot dipólového momentu a dielektrické konstanty (obr. 4) po přechodu do superkritického stavu voda změnila rozpouštěcí vlastnosti. Za normálních podmínek je voda polárním rozpouštědlem, ovšem v superkritickém stavu je rozpouštědlem nepolárním, například při podmínkách kritického bodu je voda stejně polární jako aceton¹². Tato změna je dobře ilustrována na obr. 5, kde je zobrazena závislost iontového součinu vody na rostoucí teplotě.

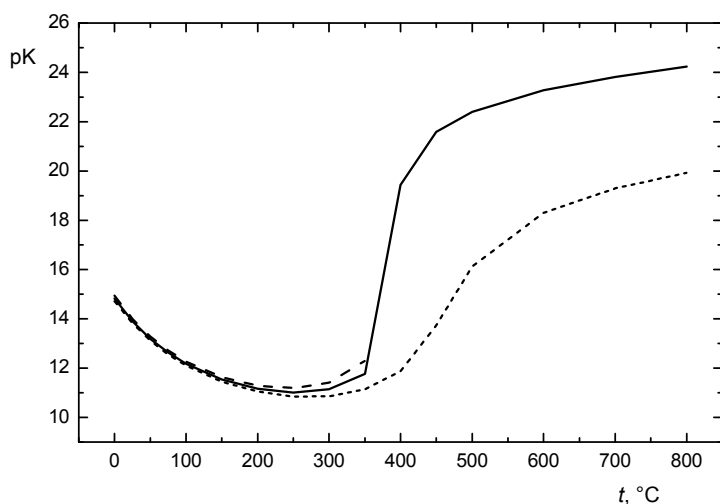
Důsledky pro rozpouštění jednotlivých typů látek jsou tedy následující: anorganické látky, dobře rozpustné za podkritických podmínek, se s rostoucí teplotou po překročení kritického bodu stávají ve vodě stále méně rozpustnými. Typickým příkladem takové látky je NaCl. Závislost rozpustnosti chloridu sodného na zvyšující se teplotě je na obr. 6. Rozpustnost nepolárních látek naopak stoupá¹³.

Klesající rozpustnost má velice nepříjemné důsledky především v energetických okruzích, neboť na teplosměnných plochách, kde probíhá přenos tepla chladicímu médiu

Obr. 3. Závislost hustoty vody na teplotě při různých tlacích; - - - 0,1 MPa, — 22 MPa, ···· 40 MPa; vypočteno na základě formule vlastností vody a páry IAPWS-IF97 pomocí programu¹¹



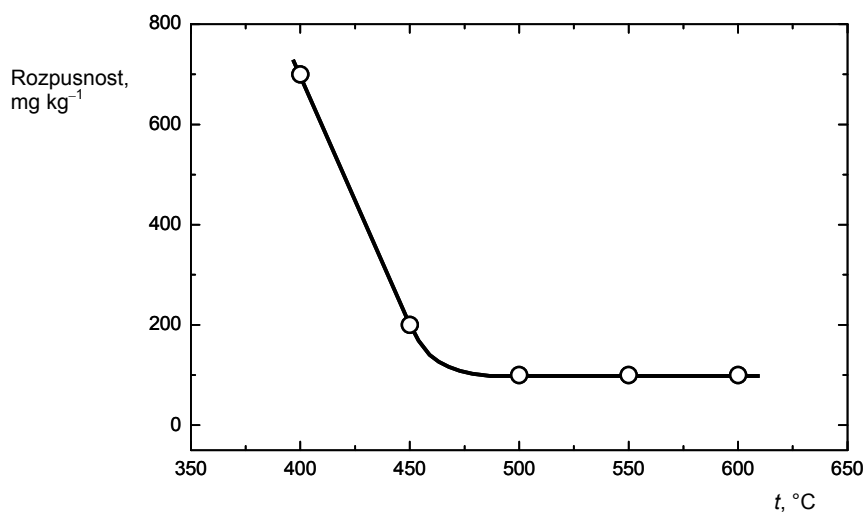
Obr. 4. Závislost dielektrické konstanty vody na teplotě, při různých tlacích; ---- 0,1 MPa, — 22 MPa, 40 MPa; vypočteno na základě formulace vlastností vody a páry IAPWS-IF97 pomocí programu¹¹



Obr. 5. Ionový součin vody v závislosti na tlaku a teplotě³; ---- nasycená pára, — 25 MPa, 50 MPa

(vodě), dochází k precipitaci anorganických látek, a tím ke zhoršení přenosu tepla mezi plochou a teplotnosným médiem. Tato situace může vyústit až v havárii celého systému¹³. Vylučování pevných částic z roztoku a zhoršení tepelného přestupu ovšem není jediným problémem spojeným s precipitací polárních látek, zejména anorganických solí. Některé zásadité soli mohou působit katalyticky na jiné látky obsažené v SCW a způsobovat problémy,

např. katalýzou přeměny organických nečistot na pevný uhlík, příp. dehty¹⁴, ale především mohou samy působit korozivně, chemicky či erozně¹⁵. SCW je zároveň téměř neomezeně mísitelná s většinou plynů a to jak HDSCW, tak LDSCW (cit.¹⁶). Vzhledem k schopnosti HDSCW rozpouštět, resp. mísit se jak s organickými látkami a plyny, tak i s polárními látkami, nepotlačuje toto prostředí elektrochemickou korozi tak intenzivně jako LDSCW (cit.³).

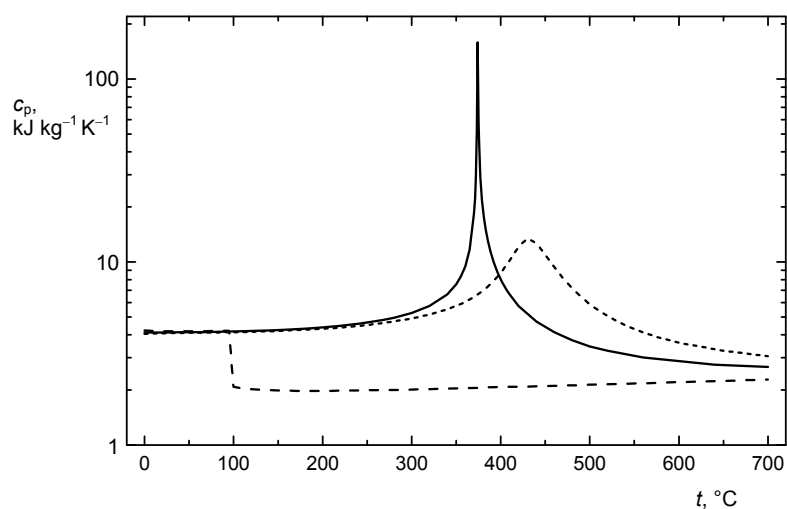
Obr. 6. Závislost rozpustnosti chloridu sodného na teplotě v superkritické vodě při tlaku 25 MPa (cit.³)

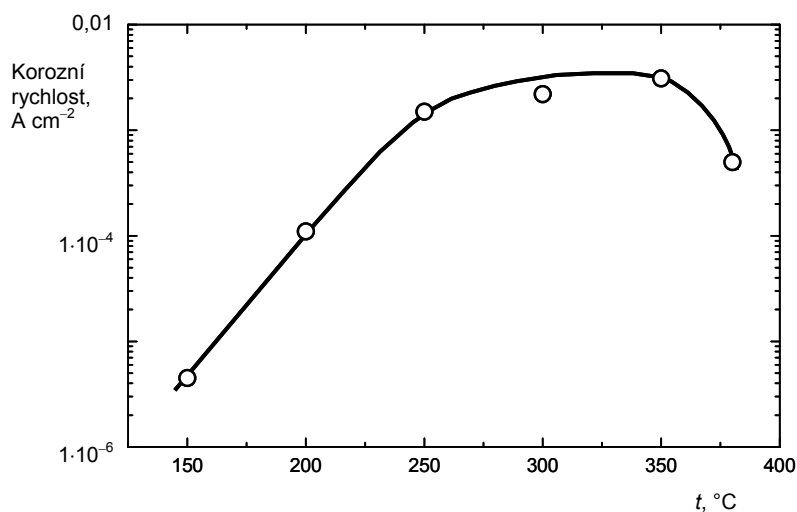
2.3 Měrná tepelná kapacita

Při teplotách blízkých kritické teplotě má voda vysokou měrnou kapacitu, v kritickém bodě dosahuje teplotní závislost tepelné kapacity maxima (obr. 7). To souvisí se změnou skupenství tekutiny v tomto bodě. Množství tepla potřebné k ohřátí 1 kg vody o 1 °C (1 K) je v tomto bodě maximální, což určuje její výborné teplosměnné vlastnosti a výbornou chladicí charakteristiku^{17,18}.

2.4 Korozivita

Korozní reakce je interakcí materiálu s prostředím, tudíž změny korozního chování při překročení kritického stavu souvisí jak se změnami vlastností materiálů, tak se změnami vlastností prostředí. Obecně se s rostoucí teplotou korozní rychlost zvyšuje, jak je patrné na obr. 8, kde je vyjádřena jako korozní proudová hustota v A cm⁻². Je ale zřejmé, že to platí jen do dosažení kritického bodu. Z výše zmíněných důvodů je po jeho překročení snižována polari-

Obr. 7. Závislost tepelné kapacity vody na teplotě; ---- 0,1 MPa, — 22 MPa, 40 MPa; vypočteno na základě formulace vlastností vody a páry IAPWS-IF97 pomocí programu¹¹



Obr. 8. Korozní rychlost oceli AISI 304 (EN 1.4301) ve vodném prostředí v závislosti na teplotě¹⁹

ta prostředí a jsou tlumeny elektrochemické reakce, proto míra elektrochemické koroze po překročení kritického bodu klesá¹⁹. To ovšem neznamená, že v prostředí superkritické vody ke korozi nedochází. Koroze zde může probíhat jiným než elektrochemickým mechanismem, např. jako chemická koroze, čímž je myšlena třeba přímá reakce kyslíku s konstrukčním materiálem¹⁶. V prostředí SCW vznikají ochranné vrstvy korozních produktů, jejichž složení je odlišné od složení vrstev vznikajících za konvenčních podmínek (např. v tlakovodních reaktorech), obsahují např. méně krystalické vody. Typický příklad velké změny v korozní stabilitě poskytují korozivzdorné oceli a niklové slitiny, které jsou důležitými konstrukčními materiály v oblasti energetiky. Ty jsou za nižších teplot chráněny termodynamicky stabilní vrstvou obsahující sloučeniny Cr^{3+} ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrOOH , Cr_2O_3). Se vzrůstem teploty významně klesá elektrochemický potenciál přechodu na sloučeniny Cr^{6+} , které jsou rozpustné a nemají tedy ochranné vlastnosti. Pro správnou funkci ochranných pasivních vrstev je tedy důležitá jejich kinetická (i když se stoupající teplotou vzhledem k akceleraci endotermních chemických reakcí ztrácí kinetický člen význam), ale zejména termodynamická stabilita, zabraňující rozpouštění vrstvy a tím ztrátě ochranného účinku. To platí zejména v HDSCW. V SCW probíhá koroze buď lokálně, nebo rovnoměrně³.

2.3.1. Lokální korozní formy

Za zvýšené teploty stoupá počet lokálních defektů a tendence ochranné vrstvy korozních produktů propouštět anionty. V místech lokálního narušení korozní vrstvy mohou vznikat důlky. Důlková koroze je nebezpečnou formou korozního napadení, neboť její výskyt je náhodný a nepředvídatelný a může vést až k selhání materiálu, např. perforaci trubky³.

Místem náchylným k výskytu lokální koroze jsou hranice zrn – v tomto případě hovoříme o mezikrystalové korozi. Důvody korozního napadení hranic zrn mají společný původ v odlišném složení těchto míst v porovnání se zbytkem zrna – objevují se zde např. legující prvky, karbidy a nitridy kovů ve zvýšené koncentraci, což může vést ke vzniku lokálních elektrochemických článků a selektivnímu rozpouštění vzniklých anod, případně k lokálním změnám mechanických vlastností. Míra tohoto poškození není obvykle příliš velká, neboť hloubka poškození je poměrně malá a množství rozpuštěného materiálu je nízké, proto tato forma koroze není příliš nebezpečná³.

Jedním z nejnebezpečnějších poškození s výskytem, mimo jiné, i v superkritické vodě je korozní praskání za napětí (SCC). Probíhá jak na hranicích zrn, tak skrze jednotlivá zrna. Ke vzniku SCC je nutné jak korozní namáhání, tak namáhání mechanické. Tato podmínka v aplikaci SCW jako chladiva v energetice bývá obvykle splněna. Zákeřnost této korozní formy spočívá v jejím náhodném a nepředvídatelném výskytu, který může vést k selhání celého zařízení. Svou roli zde hraje i minimální (mezi) povrchové napětí nadkritické vody, resp. všech nadkritických tekutin. Za těchto podmínek voda díky minimálnímu povrchovému napětí proniká do dřívě vytvořených mikrotrhlinek a urychluje korozi díky minimální transportní limitaci³.

2.3.2. Rovnoměrná koroze

Rovnoměrná koroze probíhá v případech, kde ochranná vrstva korozních produktů není stabilní, nebo není vytvořena, probíhá tedy rovnoměrně na celém povrchu. Pro některé slitiny bylo zjištěno, že původní napadení důlkovou korozi při tzv. „inverzní teplotě“ může přecházet právě na napadení rovnoměrnou korozi porušením stability ochranné vrstvy. I když probíhá rovnoměrná koroze na

velké ploše celého zařízení, je předvídatelná a proto méně nebezpečná, neboť s ní lze do určité míry počítat už ve fázi návrhu zařízení³.

3. Použití superkritické vody

3.1. Extrakce

Výjimečných vlastností vody o zvýšené teplotě je možné využívat i při podkritických teplotách. Extrakce subkritickou vodou je technikou využívající vodu při podkritických parametrech. Teplota se pohybuje mezi 100 a 374 °C a tlak je užíván takový, aby udržel vodu v kapalně fázi²⁰, typicky mezi 1 a 6 MPa (cit.²¹). Extrakce subkritickou vodou (SWE) získává neustále na významu, neboť je výbornou alternativou pro extrakci organickými rozpouštědly, která v mnoha aplikacích není žádoucí²². Relativní snadnost extrakce SWE je způsobena postupnými změnami v rozpouštěcí charakteristice vody, která je za pokojových teplot rozpouštědlem polárním. Ovšem s rostoucí teplotou se mění struktura vody – jsou narušovány vodíkové můstky a voda postupně ztrácí polaritu – je tedy schopna rozpouštět i nepolární organické látky, které se ve vodě za běžných podmínek nerozpouští (např. rozpustnost benzo[e]pyrenu ve vodě se při ohřevu z 20 °C na 350 °C zvýší 2,5·10⁷ krát) (cit.²³). To umožňuje použití SCW pro extrakce, kde bylo nutné využívat toxická organická rozpouštědla a nahradit je environmentálně šetrnou vodou v řadě aplikací, zejména v medicíně a potravinářství²⁴. Např. k extrakci polyfenolických sloučenin (kyselina gallová, corilagin) majících protizánětlivé účinky a používajících se při léčbě rakoviny, se používá ethanol, ethylacetát, methanol nebo vodné roztoky kyselin. Tyto chemikálie lze velmi úspěšně nahradit vodou při teplotě 120 °C a tlaku 4 MPa (cit.²⁵).

V důsledku rozpadu vodíkových můstků s teplotou klesá dielektrická konstanta (a to poměrně rapidně – při pokojové teplotě je $\epsilon = 80$, zatímco při 250 °C klesne její hodnota na $\epsilon = 27$). Hodnota dielektrické konstanty má zásadní vliv na typ látek, které se budou v médiu rozpouštět. To má velmi zajímavý a v praxi s výhodou využívaný důsledek – dle zvolené teploty je možné velmi selektivně volit typ rozpouštěných látek a tím zvyšovat konečnou čistotu získávaného produktu²¹.

Mezi hlavní výhody použití subkritické vody patří nulová toxicita rozpouštědla, vysoká účinnost a nízké provozní náklady v porovnání s ostatními metodami²⁶. Typicky se SWE používá k extrakci analytu z pevné matrice²¹. SWE bývá také zpravidla méně časově náročná²⁷.

SWE je nejintenzivněji využívána v medicíně a potravinářství, kde je vyžadována minimalizace kontaminace extrahované látky toxickým rozpouštědlem. V současné době je velmi slibným využitím získávání různých přísad do potravin (zejména antioxidantů a dalších stabilizátorů), neboť moderní spotřebitel odmítá konzumovat potraviny obsahující spoustu syntetických a často zdraví ne příliš prospěšných látek. Příkladem je získávání β -karotenu

z mořských řas (má antioxidační účinek, čímž prodlužuje trvanlivost potravin, zejména obsahujících lipidy) a získávání mannitolu z olivových listů (taktéž antioxidační účinky, zároveň je nemetabolizujícím sladidlem nezávislým na inzulinu, což ho předurčuje jako náhradu cukru pro diabetiky). Zpracování rostlinných matic může přinášet problém a to omezenou propustnost buněčných stěn pro rozpouštědlo. To lze řešit předúpravou suroviny např. vymražením, které naruší strukturu buněčných stěn a tím i umožní lepší přístup k extrahovanému analytu^{28,29}.

SWE je možné také využít při dekontaminaci půdy a sedimentů při zamoření např. polychlorovanými bifenyly (PCB). Při extrakci PCB vodou při teplotě 250 °C a 5 MPa z půdy je účinnost extrakce téměř 100 % (cit.²³). SWE zde úspěšně nahrazuje např. metodu superkritických hydroxidů, oproti které funguje se stejnou účinností za nižších tlaků a teplot. Po extrakci subkritickou vodou může následovat oxidace superkritickou vodou, kdy je za spolupůsobení oxidačních činidel organický odpad rozložen³⁰.

SWE využíváme i pro výrobu paliv, konkrétně pro zplyňování a zkapaňování uhlí. Tyto procesy byly dříve prováděny karbonizací uhlí a Fischer-Tropschovou syntézou. Provedení SWE je součástí procesu zplyňování, ale především zkapaňování uhlí, resp. pevných paliv obecně. Produktem je extrakt a extrakční zbytek, který je možné dále zplyňovat, případně spalovat³¹. Proces extrakce superkritickou vodou má pro zpracování velkou výhodu a to, že je možné vznikající kapalně, případně plynně palivo velmi účinně vyčistit od nečistot obsažených v surovině, zejména síry³². V procesu zplyňování se využívá již voda superkritická. Zde je velkou výhodou procesu možnost pracovat s vlhkou surovinou (a to zejména v procesu zplyňování biomasy). Vlhkost zde naopak přispívá k tvorbě vodíku, který je jedním z hlavních produktů při zplyňování biomasy. Vznikající plyn bohatý na vodík by mohl v blízké budoucnosti sloužit jako výborný energetický zdroj, výhodný jak ekonomicky, tak ekologicky, neboť zplyňováním biomasy superkritickou vodou je možné získat plyn o obsahu vodíku až 18 obj.% (cit.³³).

3.2. Oxidace

Oxidace superkritickou vodou (SCWO) je proces používaný k ekologicky šetrnému odstraňování různých organických odpadů. SCWO je jednou z nejefektivnějších metod destrukce nebezpečných organických odpadů, jako jsou např. polychlorované bifenyly (PCB), chlorované organické pesticidy, chemické zbraně, nebo jiné velmi obtížně odstranitelné organické odpady, jako řezné emulze nebo odpadní vody z různých průmyslových i potravinářských výrobníků³⁴. Platí to především pro odpady vyskytující se v kapalném stavu nebo ve vodných roztocích, neboť SCWO umožňuje zpracovat i odpady, jejichž spalování je neefektivní z důvodu velmi vysokého obsahu vlhkosti³⁵. Jako médium se používá superkritická voda ve směsi s oxidovadlem, převážně to bývá H₂O₂ nebo O₂ (cit.³⁴). Pro účinnější oxidaci je vhodnější volit peroxid vodíku, neboť tepelným rozkladem tvoří hydroxylový radikál,

který je reaktivnější než molekulární kyslík³⁶. Účinnost SCWO je především funkcí teploty, ovšem je třeba pro co nejúčinnější provedení vzít v úvahu též: *i*) koncentraci a výhřevnost odbourávaných látek obsažených v odpadech, *ii*) potřebný přebytek oxidovadla, správnost jeho volby může významně ovlivnit provozní náklady, *iii*) druh odpadu, *iv*) způsob ohřevu, případně přehřevu jak média, tak odpadu³⁷. Produktem procesu SCWO jsou: *i*) kapalná fáze (vodný roztok minerálních kyselin), *ii*) pevná fáze (oxidy kovů, soli), *iii*) čistý plyn (CO_2 , N_2) (cit.³⁸). SCWO využívá neomezené mísitelnosti SCW s plyny a téměř všemi organickými látkami, je to médium o poměrně vysoké hustotě (ve srovnání s plyny) a umožňuje průběh chemických změn s velmi vysokou reakční rychlostí³⁹. Reakční směs je tedy pouze v jedné fázi, což minimalizuje bariéry plynoucí z přenosu hmoty na fázovém rozhraní a umožňuje dosáhnout téměř 100% účinnosti⁴⁰. Velkou výhodou oproti spalování odpadů je také to, že veškeré heteroatomy nejsou převedeny na plynné oxidy znečišťující ovzduší, neboť k tvorbě těchto oxidů není dosaženo dostatečné teploty⁴¹. Heteroatomy jako síra a chlor ale tvoří v reaktoru silné kyseliny, což může způsobovat problémy s korozním napadením konstrukčních materiálů⁴⁰. Dalším potenciálním problémem je precipitace solí, které odpad může obsahovat, a která je způsobena jejich klesající rozpustností v SCW. Může tak dojít až k ucpání reaktoru a to zejména při kontinuálním provozu, který je však vzhledem k povaze procesu žádoucí⁴². Tyto problémy je možné řešit různými způsoby čištění roztoků odpadů, ovšem tyto úpravy velmi prodražují celý proces a tudíž nejsou většinou příliš efektivní⁴³. Zajímavou aplikací SCWO je odstraňování ionexů používaných v jaderných elektrárnách k úpravě vody primárního média. Tyto ionexy jsou radioaktivním odpadem, a tudíž je není možné dále využít. K jejich destrukci se využívá právě SCWO. K likvidaci bylo dříve používáno spalování, to ovšem nebylo příliš vhodné, vzhledem ke vzniku radioaktivních plynných produktů a také látek znečišťujících prostředí, a to např. SO_x a NO_x pocházející z funkčních skupin ionexů. Ovšem i některé radionuklidy obsažené v ionexech jako např. ^{137}Cs a ^{106}Ru jsou těkavé při teplotě nad 800 °C, při spalování tedy těkají do spalin a způsobují zamoření okolí radioaktivitou. Tyto problémy jsou při odstranění ionexů pomocí SCWO eliminovány, neboť radionuklidy z roztoku vyprecipitují a jak již bylo zmíněno dříve, plynné škodliviny při procesu SCWO nevznikají. Řídicím krokem může být narušení matrice polystyren/DVB, které lze uspišit např. přidávkou isopropanolu do reakční směsi před ohřátím⁴¹.

3.3. Zplyňování

Dalším příkladem použití superkritické vody je proces zplyňování (SCWG). SCW zde nevystupuje pouze jako rozpouštědlo, ale i jako reakční činidlo, neboť část produkovaného vodíku obsaženého v plynu pochází přímo z molekul vody – účastní se tedy chemické reakce⁴⁴. Proces SCWG slouží k získávání ušlechtilého paliva

z odpadních látek, především s vysokým obsahem vlhkosti, tedy odpadů ke konvenčnímu získávání energie (např. spalováním) zcela nevhodných⁸. Vznikající plyn je bohatý z žádoucích složek na vodík, metan a nízkomolekulární uhlovodíky, dále obsahuje ve vysoké koncentraci CO_2 . Stejně jako u SCWO je i zde velká výhoda přítomnosti reakční směsi v jedné fázi – neexistuje bariéra ve formě fázového rozhraní, navíc zvýšená hustota reakčního média umožňuje provádět konverzi materiálu v zařízení o menším objemu než při zplyňování např. vodní parou⁴⁵. Proces má velmi vysokou účinnost, rozdíl oproti SCWO je v absenci oxidovadla. Např. při zplyňování glukosy při 600 °C a 34,5 MPa byla naměřena téměř 100% konverze na CO_2 a H_2 bez obsahu dehtů či pevného uhlíku. Pokud jsou tímto způsobem zpracovány průmyslové odpady, vznikají precipitující soli, dehty a pevný uhlík, může tedy dojít až k ucpání reaktoru. Tomu lze předejít dávkováním katalyzátoru⁴⁶, např. KOH. Katalyzátory je vhodné při procesu používat i z důvodu zkrácení reakční doby, a tím i snížení nákladů. Katalyzátor (např. Ni/ZrO_2) může zkrátit reakční dobu na jednu konverzi až 10×. Ovšem jako v jiných aplikacích, je zde nebezpečí „zalepení“ a tím otrava katalyzátoru precipitujícími solemi, dehty a uhlíkem⁴⁴.

3.4. Reakční prostředí pro syntézu

Radikální změna vlastností vody po překročení kritického bodu je využívána i v syntéze. Masivní využití má SCW v produkci nanočástic. SCW zde funguje jako rozpouštědlo. Podmínky v reaktoru umožňují výrobu nanočástic různých polárních látek při velmi krátkých reakčních dobách. Produkt po překročení teploty, při níž se stává v SCW nerozpustným, z roztoku vyprecipituje velmi rychle a ve formě nanočástic. Tímto způsobem se vyrábí např. nanočástice LiCoO_2 (oxidu kobaltito-lithného), používaného jako materiál pro výrobu katod lithiových nabíjecích baterií⁴⁷. Dalším příkladem je výroba KNbO_3 používaného v elektromechanice. Syntéza v SCW je zde alternativou k výrobě v prostředí roztoku 0,5 M KOH v superkritickém isopropanolu. Ten je hořlavý a toxický, proto alternativní výroba v SCW je vhodnější, neboť SCW je ekologicky nezávadným prostředím a podmínky umožňují i minimalizaci dávek ostatních chemikálií – zejména KOH (cit.⁴⁸).

3.5. Chladivo v energetice

Superkritickou vodu lze použít také jako chladivo v energetice. Její vhodnost vyplývá z vysokých hodnot měrné tepelné kapacity v okolí kritické teploty (obr. 7). Výborné teplosměnné vlastnosti a výborná chladicí charakteristika média se využívají při chlazení energetických bloků. V současné době již pracují bloky fosilní využívající superkritickou vodu jako chladivo. Se superkritickou vodou jako chladivem v primárním okruhu ovšem počítá i jeden ze šesti konceptů jaderných reaktorů IV. generace, a to superkritickou vodou chlazený reaktor (SCWR). V současných běžně používaných jaderných reaktorech

nepřekračuje výstupní teplota chladicího média z reaktoru 350 °C při pracovním tlaku 15 MPa (cit.⁴⁹), zatímco systémy navrhované pro čtvrtou generaci jaderných reaktorů by měly pracovat při teplotách až 650 °C a tlaku 25 MPa (cit.⁵⁰). SCWR budou mít oproti stávajícím varným reaktorům (BWR) navíc výhodu, která spočívá ve stavu média primárního chladicího okruhu. Vzhledem k podmínkám v okruhu bude voda přítomná v celém primárním cyklu pouze v jednom skupenství. Oproti dvouokruhovým elektrárnám s tlakovodními reaktory (typu PWR či též VVER) mají být SCWR systémy navíc značně jednodušší, tedy jednookruhové. Absence fázových přeměn umožňuje provoz primárního okruhu bez často velmi problematických komponent, jako jsou parogenerátory, separátory páry apod. Další výhodou odbourání fázového přechodu je odstranění rizika vzniku varných krizí a tím zvýšení celkové bezpečnosti systému⁵¹. Zvýšení výstupní teploty z aktivní zóny spolu s celkovým zjednodušením systému umožní zvýšení účinnosti superkritických bloků oproti současným ze zhruba 30 až na 45 % (cit.⁵²).

4. Shrnutí

Superkritická voda je médiem s mnoha výhodnými vlastnostmi pro využití jak jako chladiva v energetice, tak reakčního prostředí, případně reagentu v syntéze organických i anorganických látek, případně destrukci škodlivin. Lze výhodně využít i dramatické změny fyzikálně-chemických vlastností, především hustoty, rozpouštěcích vlastností, teplotnosných vlastností při přechodu kritického bodu, což je využitelné např. při syntéze nanočástic anorganických látek. V současné době je jednou z největších překážek širšího využití tohoto zajímavého média v průmyslu výběr vhodného, korozně i mechanicky dostatečně odolného konstrukčního materiálu pro zařízení používající superkritickou vodu. Výzkum korozního chování materiálů v superkritické vodě má různá úskalí spočívající zejména v nedostupnosti dostatečně spolehlivé, přesné a odolné instrumentace podávající smysluplné výsledky při měření *in situ*. Další výzkum by se měl proto ubírat nejprve volbou vhodné měřicí metody právě pro *in situ* analýzy korozních vlastností superkritické vody a pokračovat ve výzkumu vhodných materiálů.

Práce vznikla v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304 řešeného na FTOP VŠCHT Praha a za účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 21/2012 a za podpory projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, který je realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF), a projektu PRAMEK TA 02021406 realizovaného v rámci druhé veřejné soutěže Alfa Technologické Agentury České republiky.

LITERATURA

- Daigo Y., Watanabe Y., Sue K.: *Corrosion* 63, 1085 (2007).
- Galkin A. A., Lunin V. V.: *Russ. Chem. Rev.* 74, 21 (2005).
- Kritzer P.: *J. Supercrit. Fluids* 29, 1 (2004).
- Lide D. R. (ed.): *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 89. vyd. CRC Press, New York 2008.
- Sun Ch., Hui R., Qu W., Yick S.: *Corros. Sci.* 51, 2058 (2009).
- Betova I., Bojinov M., Kinnunen P., Pentillä S., Saario T.: *J. Supercrit. Fluids* 43, 333 (2007).
- Liew Ch.Ch., Inomata H., Arai K., Saito S.: *J. Supercrit. Fluids* 13, 83 (1998).
- Marrone P. A., Hong G. T.: *J. Supercrit. Fluids* 51, 83 (2009).
- Mokry S., Pioro I., Kirillov P., Gospodinov Y.: *Nucl. Eng. Des.* 240, 568 (2010).
- Hodes M., Marrone P. A., Hong G. T., Smith K. A., Tester G. W.: *J. Supercrit. Fluids* 29, 265 (2004).
- Šifner O., Mareš R.: *Výpočty termodynamických, transportních a ostatních vlastností vody* (software), CZ NC PWS, Ústav termomechaniky AV ČR, Praha 2001.
- Brunner G.: *J. Supercrit. Fluids* 47, 373 (2009).
- Burill K. A.: *International Conference Water Chemistry Nuclear Reactor Systems 8, Bournemouth, 22 – 26 October 2000*, Proceedings (Wood C. J., ed.), str. 357.
- Leusbrock I., Metz S. J., Rexwinkel G., Versteeg G. F.: *J. Supercrit. Fluids* 53, 17 (2010).
- Xu D. H., Wang S. Z., Gong Y. M., Guo Y., Tang X. Y., Ma H. H.: *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 1515 (2010).
- Sun Ch., Hui R., Qu W., Yick S.: *Corros. Sci.* 51, 2508 (2009).
- Loewenberg M. F., Laurien E., Class A., Schulenberg T.: *Prog. Nucl. Energy* 50, 532 (2008).
- Sharma M., Pikhwal D. S., Vijayan P. K., Saha D., Sinha R. K.: *Nucl. Eng. Des.* 240, 588 (2010).
- Macdonald D. D., Lvov S. N.: Final report the project: Development Advanced In-Situ Techniques for Chemistry Monitoring and Corrosion Mitigation in SCWO environments, DOE/ER/62303, Pennsylvania State University, 2000. Dostupné z: <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/781020-KHQOj7/webviewable/>, staženo 10.3.2011.
- Ayala R. S., De Castro M. D. L.: *Food Chem.* 75, 109 (2001).
- Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E.: *Food Chem.* 98, 136 (2006).
- Ko M.-J., Cheigh Ch.-I., Cho S.-W., Chung M.-S. J.: *Food Eng.* 102, 327 (2011).
- Li B., Yang Y., Gan Y., Eaton C. D., He P., Jones A. D.: *J. Chromatogr., A* 873, 175 (2000).
- Anekpankul T., Goto M., Sasaki M., Pavasant P., Shotipruk A.: *Sep. Purif. Technol.* 55, 343 (2007).
- Rangsiwong P., Rangkadilok N., Satayavivad J., Goto M., Shotipruk A.: *Sep. Purif. Technol.* 66, 51 (2009).
- Ozel M. Z., Gogus F., Lewis A. C.: *Food Chem.* 83, 381 (2003).
- Kubátová A., Jansen B., Vandoisot J.-F., Hawthorne S. B.: *J. Chromatogr.* 975, 175 (2002).

28. Ghoreishi S. M., Shahrestani G. R.: *Food Eng.* 93, 474 (2009).
29. Rodríguez-Meizoso I., Jaime L., Santoyo S., Señoráns F. J., Cifuentes A., Ibañez E.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 51, 456 (2010).
30. Hishimoto S., Watanabe K., Nose K., Horita M.: *Chemosphere* 54, 89 (2004).
31. Hu H., Guo S., Hedden K.: *Fuel Process. Technol.* 53, 269 (1998).
32. Kernshaw J. R.: *J. Supercrit. Fluids* 2, 35 (1989).
33. Demirbas A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 1237 (2004).
34. Svishchev I. M., Plugatyr A. J.: *Supercrit. Fluids* 37, 94 (2006).
35. Jin F.-M., Kishihata A., Moriya T., Enemoto H.: *J. Supercrit. Fluids* 19, 251 (2001).
36. Hayward T. M., Svishchev I. M., Makhija R. C.: *J. Supercrit. Fluids* 27, 275, (2003).
37. Pérez I. V., Rogak S., Branion R.: *J. Supercrit. Fluids* 30, 71 (2004).
38. Goto M., Nada T., Ogata A., Kodama A., Hirose T.: *J. Supercrit. Fluids* 13, 277 (1998).
39. Paik T.-J., Lim J. S., Lee Y. H., Kim S.-H.: *J. Supercrit. Fluids* 26, 201 (2003).
40. Son S.-H., Lee J.-H., Lee Ch.-H.: *J. Supercrit. Fluids* 44, 370 (2008).
41. Leybros A., Rouband A., Guichardon P., Boutin O.: *J. Supercrit. Fluids* 51, 369 (2010).
42. Lee H.-Ch., In J.-H., Lee S.-Y., Kim J.-H., LeeCh.-H.: *J. Supercrit. Fluids* 36, 59 (2005).
43. Leusbrock I., Metz S. J., Rexwinkel G., Versteeg G. F.: *J. Supercrit. Fluids* 54, 1 (2010).
44. Yan B., Wu J., Xie Ch., He F., Wei Ch.: *J. Supercrit. Fluids* 50, 155 (2009).
45. Letellier S., Marias F., Cezac P., Serin J. P.: *J. Supercrit. Fluids* 51, 353 (2010).
46. García-Jarana M. B., Sánchez-Oneto J., Portela J. R., Nebot Sanz E., Martínez de la Ossa E. J.: *J. Supercrit. Fluids* 46, 329 (2008).
47. Shin Y. H., Koo S.-M., Kim D. S., Lee Y.-H., Verriasyah B., Kim J., Lee Y.-W.: *J. Supercrit. Fluids* 50, 250 (2009).
48. Li B., Hakuta Y., Hayashi H.: *J. Supercrit. Fluids* 35, 254 (2005).
49. *The Materials information society: ASM Handbook, Volume 13 C, Corrosion: Environments and Industries*, ASM International, Ohio 2006
50. www.gen-4.org, staženo 10.3.2011.
51. Maráczy C., Keresztúry A., Trosztel I., Hegyi G.: *Prog. Nucl. Energy* 52, 190 (2010).
52. Granovski M., Dincer I., Rosen A. M., Piori I.: *Energy Convers. Manage.* 49, 1873 (2008).

M. Zychová^{a,b}, M. Růžicková^a, J. Macák^b, and V. Janda^b (^a *Research Center, Řež*, ^b *Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Properties and Application of Supercritical Water

Supercritical water (SCW) is defined as water at parameters above its critical point (374 °C, 22.1 MPa). Typical application parameters of this medium are 600 °C and 25 MPa. Due to a rapid change in physical and chemical properties while crossing the critical point, SCW is a very interesting medium for innovations in many industrial fields such as fuel production, power engineering, chemical production and waste elimination. High corrosive effects of this medium is currently a big barrier to its wider usage.