

能源研究中无机成分 在超临界水中的溶解度

曾娜, 张军, 张永春

(东南大学洁净煤电发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 生物质、有机废液和蒸汽动力循环中所含有的大多数无机成分在超临界水中都是难溶的, 它们的沉淀会导致实验系统管路的堵塞等问题。文中对目前国内外无机盐在超临界水中溶解度的实验研究进行了综合评述, 在分析影响溶解度诸因素的同时, 比较了各种无机盐溶解度的异同, 并指出该研究对处理有毒废物, 制取清洁环保能源具有重要意义。

关键词: 无机盐; 超临界水; 溶解度

Abstract: Most inorganic components contained in biomass, organic waste liquid and steam generator power cycles is indiscerptible in supercritical water, which may result in building up the experimental pipeline and other problems. A comprehensive comment of the experimental system of solubility of inorganic salts in supercritical water is given in this paper. In analyzing the various factors Which affect its solubility, at the same time comparing the differences of solubility in diversified inorganic salts solution, and pointing out that this research has great significance to the disposal of toxic waste and the producing of clean green energy.

Key words: inorganic salts; supercritical water; solubility

中图分类号: TK223.5 文献标志码: A 文章编号: 1001-5523(2007)03-0009-04

水处于临界点(374 °C, 22.1 MPa)以上的高温高压状态时被称为超临界水。水在超临界状态时的性质具有一些特殊性, 如密度低, 水分子间的氢键减弱、介电常数变得很小, 扩散系数高、黏度低, 特别是超临界水能完全溶解有机物, 因此超临界水在能源与环境的研究中愈显优势。超临界水条件下生物质气化制氢^[1]能够把低品质的生物质能转化为清洁的高品质氢能, 为缓解能源危机, 寻求新的理想替代能源提供了途径; 超临界水氧化技术^[2]使废水中的有机物氧化成无毒的小分子化合物和水, 很好的保护了环境; 蒸汽动力循环^[3]利用过热蒸汽实现了热能到机械能的转变。

通常处理的有机物(如生物质、有机废液)中除含有有机成分外, 还含有一些无机成分。这些无机成分的沉淀会导致管路堵塞和系统运行的不稳定,

还会对容器产生一定的腐蚀, 因此了解无机成分在超临界水中的溶解性是必要的。由于实验的困难, 至今获得的数据不多。一些研究^[3]试图通过数值计算来确定无机成分在超临界水中的溶解度, 但由于水在超临界状态下性质的复杂性, 计算方法的难度大, 目前的研究手段主要还是通过实验。

1 Na的化合物在超临界水中的溶解度

钠的化合物(NaCl 、 Na_2SO_4)存在于有机废水中, 在超临界条件下其沉淀极易造成管路的堵塞, 特别是当其作为锅炉水中的杂质流进涡轮系统中时会造成严重的腐蚀破裂。向波涛等人^[4]在 400~500 °C 和 22.5~30 MPa 条件下对 Na_2SO_4 在超临界水中的溶解度进行了实验研究, 实验装置如图 1 所示。高浓度的硫酸钠溶液经由一个高压泵被抽到预热器

里, 加热到一定温度后再流入固液分离器里继续加热, 并停留足够长的时间, 使固体盐沉淀在固液分离器底部, 低盐浓度的超临界水流出反应器并通过过滤器除去可能夹带的沉淀物, 然后通过冷凝器冷凝。收集从背压阀流出的液体, 取样和分析。在整个实验条件范围内, 硫酸钠的溶解度从最低的 500 、22.5 MPa 下的 0.65 mg/g 变化到最高的 400 、30 MPa 下的 33.4 mg/g。相同压力下, 400 时的溶解度比 500 时的溶解度大 10 倍左右; 相同温度下, 30 MPa 下的溶解度比 22.5 MPa 下的溶解度大 5 倍以上, 可见温度和压力对硫酸钠溶解度的影响很大。

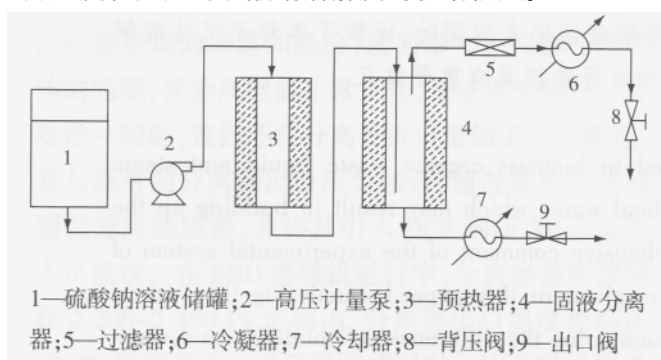


图1 超临界水中硫酸钠溶解度测定流程图

Armellini 和 Tester^[5]在水处于亚临界至超临界条件下对 NaCl 的溶解度进行了测定, 在 500 下, 压力从 20 MPa 增加到 25 MPa 时, 溶解度从 31.4 mg/kg 增加到 101 mg/kg; 在 550 下, 压力从 20 MPa 增加到 25 MPa 时, 溶解度从 33.8 mg/kg 增加到 98 mg/kg。由此可看出, 在亚临界状态下, 随着温度的升高, NaCl 溶解度有所增大, 在超临界条件下, 情形则相反; 在温度一定的情况下, NaCl 溶解度随着压力的增大而增大, 且压力对其的影响要远大于温度对其的影响。

2 K 的化合物在超临界水中的溶解度

钾的化合物是存在于生物质和有机废水中的无机成分, 对其溶解度的研究对生物质制氢系统的正常运行具有重要的意义。采用盐床方法测量高熔点化合物(硫酸钠, 氯化钠)溶解度非常有效, 但对低熔点物质(氢氧化钾, 磷酸盐)溶解度的测量效果不佳。对低熔点物质, 大量溶化的盐易于随着超临界蒸汽状态传播, 污染了流出物样本, 不溶解盐的沉淀可能造成超临界水的简短迂回, 或者溶解器械的堵塞。

为解决这一问题, William 等人^[6]发明了一种新

的方法来测定钾的化合物在超临界水中的溶解度, 这种方法利用钾盐在超临界水中通过包装材料和电解液之间的表面张力和沉淀物引力的结合能够快速形成晶核和沉淀反应这一特点, 实验装置如图 2 所示^[7]。测量氢氧化钾时填充的是直径为 0.56 cm 的 α -氧化铝陶制的珠子, 氢氧化钾的腐蚀性使氧化铝微粒沉积在分离器的底部。对于磷酸盐的研究, 陶珠直径是其 1/16、长度是其 1/4 的镍金属丝取代, 镍金属丝抵抗住了腐蚀作用, 而且还能够持久的为沉淀提供一个大的表面。

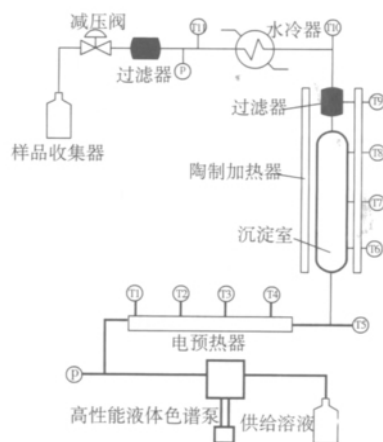


图2 硫酸钾在超临界状态下溶解度的实验装置

实验测得在 450 时, 压力从 27.6 MPa 增大到 30.4 MPa 时, KOH 溶解度从 323.7 mg/kg 增大到 593.6 mg/kg; 压力在 22.1 MPa 时, 温度从 425 增大到 525 , 溶解度从 161.8 mg/kg 减小到 61.04 mg/kg。可见, 在超临界条件下, 温度一定时, 溶解度随着压力的增大而增大; 压力一定时, 溶解度随着温度的升高而降低; 压力的影响大于温度的影响。在 450 下压力从 26.8 MPa 增加到 30.4 MPa 时, K_2HPO_4 的溶解度从 2 mg/kg 增加到 9 mg/kg, 可以看出压力对其溶解度的影响明显。磷酸盐在拉曼范围内存在着水解, 但水解作用被限制在磷酸氢根和磷酸二氢根氢原子的相对数量的微小变化上, 它对磷酸盐在超临界水中溶解度的测量影响不大^[6]。磷酸盐在超临界条件下对管路材料有一定的腐蚀性, 但通过分析排出物和漂洗水样本中铁、镍、铬和钼这些不锈钢成分, 发现在超临界流体状态下, 不锈钢腐蚀产物的出现对溶解度测量的影响不大^[6]。

3 金属氧化物在超临界水中的溶解度

Pocock和 Stewart^[7]在 620 到 628 , 压力在 23 MPa 到 31 MPa 的范围内对氧化铜的溶解度进行了实验研究, Hearn 等人^[8]也设计了一个装置对温度在 57 到 551 , 压力在 7.6 MPa 到 41.9 MPa 的范围内对氧化铜的溶解度进行了实验。这两组测量数据的大小不同, Hearn 将其归结为平衡时间不足和使用不锈钢作为铜水槽的缘故。

溶解的金属氧化物可能在冷却过程中再结晶, 这给测量超临界水中金属氧化物的溶解度造成了一定的困难, 为此 Kiwamu 等^[9]研究了一种新的方法来测量金属氧化物在超临界水中的溶解度, 实验装置如图 3 所示。系统中的平衡电池由钛合金组成, 氧化铜或氧化铅晶体疏松地填充在平衡电池里。蒸馏水以 0.19~1.12 g/min 的速度通过加热和加压流入平衡电池来溶解金属氧化物晶体, 另一方面, 硝酸溶液也经过加压和加热来供给, 从平衡电池末端流出的金属氧化物溶液和酸在给定状态下混合, 选择硝酸是因为硝酸稳定性能好, 能溶解多种金属氧化物, 避免金属氧化物溶液在冷却过程中再结晶。

实验测得在 28 MPa 下, 温度从 299.8 增加到 324.9 , CuO 溶解度从 0.624 mg/kg 变为 0.64 mg/kg, 即随温度增加而略微增加; 当温度从 375.3 增加到 449.8 时, CuO 溶解度从 0.36 mg/kg 变为 0.104 mg/kg, 即随温度增加而显著降低。氧化铅的溶解度在 424.9 、25.9 MPa 时为 103.194 mg/kg,

在 350.3 、30.2 MPa 时为 1 295.364 mg/kg, 可见温度和压力对其溶解度有很大影响。氧化铅的溶解度在亚临界条件下随着温度的升高而增大; 在临界点附近, 溶解度急剧减小; 在超临界条件下, 随着温度的升高和压力的减小, 溶解度也随之减小。

4 金属硫化物在超临界水中的溶解度

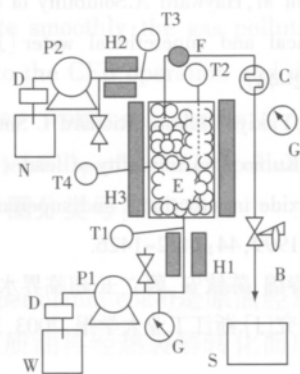
在超临界水处理废水系统中加入适量的催化剂可以实现过程能力及容量的提高, 降低对反应器的腐蚀程度, 达到节能与高效的目的, 均相催化剂作为催化剂的一个组成部分, 对其超临界水中溶解度的实验研究可为该系列催化剂的研制和开发提供理论基础, 同时对 Fe^{2+} 在超临界水中溶解度的研究有利于进一步了解超临界水体系对反应器的腐蚀状况。

王军良等人^[10]的实验得到 24 MPa 时 CuS 的溶解度从 360 的 5.34 mg/kg 到 470 的 0.99 mg/kg, 一定压力下, CuS 的溶解度随温度的升高而降低, 在 370 到 390 间溶解度迅速下降, 这是由于在超临界点附近, 温度或压力的微小变化都会引起水的密度发生巨大变化, 相应的表现为溶质溶解度发生变化。MnS 的溶解度从 360 的 2.75 mg/kg 到 425 的 1.79 mg/kg, 可见溶解度随着温度的升高而下降, 但降低幅度比 CuS 的小。24 MPa 时 FeS 的溶解度在 360 为 1.92 mg/kg, 在 440 为 0.95 mg/kg, 在整个温度变化的范围内, FeS 溶解度的变化比较小, 且受停留时间的影响不大。

5 比较和分析

将上述各研究的结果列于表 1。可以看到, NaCl 在超临界水中的溶解度相对较大, 金属硫化物的溶解度相对较小; 氧化铜的溶解度远小于氧化铅的溶解度; 金属硫化物中, 硫化铜受温度的影响最大, 硫化铁的变化相对较平缓。

在亚临界条件下, 随着温度的升高, 溶解度逐渐增大; 在超临界条件下, 无机盐的溶解度则随着温度的升高而减小, 随着压力的减小而减小。但不论是在亚临界内还是在超临界范围内, 压力对溶解度的影响要远大于温度的影响。



B—背压调整仪; C—冷却器; D—除气剂; E—平衡电池; F—过滤器; G—压力表; H—加热器; N—硝酸溶液; P—泵; S—样本; T—热电偶; W—蒸馏水

图3 试验装置示意图

无机溶质在超临界水中的溶解不同于在常温常压水中的溶解, 这与超临界水的特殊性质有关。水在超临界水条件下, 氢键的数目受到温度和压力的影响比常温常压时小很多, 密度亦随着温度的升高和压力的减小而减小。随着密度的减小, 水的介电常数也减小, 它是影响无机盐在超临界水中溶解度的重要因素, 它的减小有利于无机溶质的缔合, 使离子之间的水合作用减小, 导致常温常压下的强电解质在高温低压超临界条件下变为弱电解质, 无机化合物很难在其中溶解。在亚临界条件下, 温度的上升引起溶解度上升, 是因为此时氢键键合程度降低, 造成了溶剂分解的增强; 到了超临界状态, 温度升高引起介电常数降低, 溶剂开始大规模缔合, 导致水电离常数减小, 盐的溶解度亦随之减小。由于围绕离子的静电坍塌使得水的电离常数随压力的增加而呈单变增长, 因此在较高温度, 特别是超临界温度之上, 压力的增加对水的电离常数的影响是主要因素, 无机盐的溶解度随压力的增加而增加。

无机溶质在超临界水中的溶解度还与溶质自身的性质有关。在金属盐溶液中, 随着化合物中阳离子半径的减小, 阴离子半径的增大和离子电荷的增多, 离子间的极化作用愈显著, 键的极性减弱, 则物质在水中的溶解度也减小。此外, 离子水合热的大小, 也会影响金属化合物的溶解度, 它和离子半径的大小、电荷的多少有关。当离子的电荷相同时, 半径大的水合热小; 离子半径接近时, 电荷多的水合热大。金属盐溶解度随着离子水合热的增大而增大。

表 1 各种工况下对应的无机盐溶解度的实验数据

成分	温度/	压力/MPa	溶解度/mg·kg ⁻¹
Na ₂ SO ₄	400~500	22.5~30	0.65~33.4
NaCl	500~550	20~25	31.4~101
KOH	450~525	22.1~30.4	61~594
K ₃ PO ₄	400~450	26.8~27.1	2~416
CuO	324.9~449.8	27.9~28.01	0.104~0.64
PbO	350.3~424.9	25.9~30.2	103.194~1295.364
CuS	360~470	24	0.99~5.34
MnS	360~425	24	1.79~2.75
FeS	360~440	24	0.95~1.92

6 结语

无机盐在超临界水中溶解度的实验研究对处理有毒废物, 制取节能环保能源具有重要意义, 目前对无机盐的研究还较少, 数据缺乏。从现有的实验结果可以看出, 无机盐在超临界水中的溶解度受温度和压力的影响较大, 水解作用和腐蚀性对其影响不大。要进一步确定超临界水中无机成分的溶解度和影响因素, 还需要进行大量的实验研究。

参考文献:

- [1] 吕友军, 冀承猛, 郭烈锦. 农业生物质在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 238-242.
- [2] 郭烈锦, 张秦丽, 冀承猛. 有机废液在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 东莞理工学院学报, 2006, 13(4): 34-37.
- [3] 周健, 朱宇, 汪文川. 超临界 NaCl 水溶液的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2002, 18(3): 202-212.
- [4] 向波涛, 王涛, 陈舵. 超临界水中硫酸钠溶解度研究[J]. 化学工程, 2001, 29(1): 72-74.
- [5] Armellini F J, Tester J W. Solubility of sodium chloride and sulfate in subcritical and supercritical water vapor from 450~550 and 100~250 bar[J]. Fluid Phase Equilibria, 1993, 84: 123-142.
- [6] William T Wofford, Philip C Dell, Orco, Earnest F Gloyna. Solubility of potassium hydroxide and potassium phosphate in supercritical water[J]. J.Chem.Eng.Data, 1995, 40: 968-973.
- [7] Pocock F J, Stewart J F. The solubility of copper and its oxides in supercritical steam[J]. J.Eng.Power, 1963, (6): 33-45.
- [8] Hearn B, Hunt M, Hayward A. Solubility of cupric oxide in pure subcritical and supercritical water[J]. J.Chem.Eng, 1969, 14: 442-447.
- [9] Kiwamu Sue, Yukiya Hakuta, Richard L Smith, Jr Tadafuni Adschiri, Kunio Arai. Solubility of lead () oxide and copper () oxide in subcritical and supercritical water[J]. J.Chem.Eng, 1999, 44: 1422-1426.
- [10] 王军良, 林春绵, 陈钦安, 蔚立玉. 超临界水中典型金属离子溶解度研究[J]. 浙江工业大学报, 2003, 31(5): 524-527.

收稿日期: 2007-01-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2003CB214500).