

无机盐在超临界水中溶解性研究进展

周黎, 潘志彦, 林春绵, 金赞芳, 董重, 刘会成
(浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江杭州 310032)

摘要:对2类最具代表性的氯盐和硫酸类无机盐在超临界水中的溶解度研究进展进行了综述, 比较了各种实验测定方法和装置流程异同, 考察了不同的溶解度模型对现有实验数据拟合的效果, 并探讨了超临界状态下引起无机盐溶解度变化的机理。

关键词:无机盐; 溶解度; 超临界水氧化技术; 腐蚀; 氯化钠

中图分类号: TQ021.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0033-05

Advances in study on solubility of inorganic salts in supercritical water

ZHOU Li, PAN Zhi-yan, LIN Chun-mian, JIN Zan-fang, DONG Zhong, LIU Hui-cheng

(College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The research advances in two most representative kinds of inorganic salts solubility, chlorine salt and sulfate, in supercritical water is reviewed in this paper. The differences of experimental system and methods are compared, and the effects of relevant models on the fitting results which are from the experimental data are investigated, at the same time, the mechanism which affects its solubility is analyzed.

Key words: inorganic salts; solubility; supercritical water oxidation(SCWO); corrosion; sodium chloride

美国学者 Modell^[1]于20世纪80年代中期提出了超临界水氧化(SCWO)技术,即以超临界水作为化学反应介质,将废水中难降解有机污染物的有机碳氢组分迅速氧化成CO₂和H₂O,有机氮组分氧化成N₂或N₂O,杂原子氧化成相应的酸或盐,最终达到无害化的一门水热反应技术。该技术高效、迅速、彻底,为难降解有机污染物的治理提供了一条有效途径,具有很大潜在应用价值^[2-3]。日本、欧美等发达国家已将SCWO技术应用于宇航、发电、核潜艇等领域,并取得了较大的经济、军事和社会效益。其中美国还将超临界水氧化法列为国家六大关键技术领域之一的“能源与环境”领域中最有前途的废物处理技术^[4-5]。

超临界状态下水的物理性质改变使得超临界水能与非极性物质完全互溶,且通常状态下只能微溶于水的气体能以任意比例与其互溶,而无机组分,特别是盐类,在超临界水中的溶解度却非常低,使得SCWO技术应用于实际的废水处理过程中遇到了反应器内盐沉积引起管路堵塞等技术难题^[6-7]。同时,在高温高压及富氧条件下,无机盐的存在也隐藏着不可忽视的设备腐蚀问题,特别是氯盐^[8]和硫酸盐类^[9],由于Cl和S元素的存在,对反应器的材料腐蚀尤为严重。因此掌握相应的无机盐溶解度

基础数据,对超临界水氧化反应器的设计、运行及优化十分重要。

1 超临界水中盐溶解度测定研究

高温高压下,溶解度可表示为当溶质溶解达到饱和时在单位流体质量(或体积)中所占的质量。由于地球流体在地质深处往往处于高温高压的超临界状态,国外一些地学界研究者最先于20世纪中期对盐水体系在超临界范围的溶解性展开考察。国内则起步较晚,自SCWO技术诞生以来,也仅有少数学者^[10-12]进行过相关研究,迄今取得的研究成果还较为有限,更鲜有综述报道。

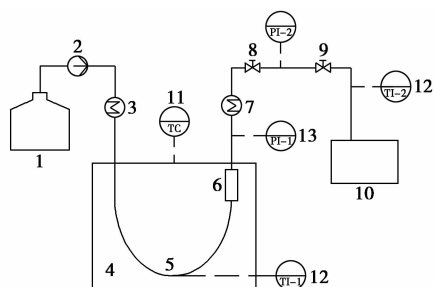
一些研究^[13-14]试图通过数值计算来确定无机成分在超临界水中的溶解度,但由于水在超临界状态下性质复杂、计算难度大,目前主要的研究手段还是通过实验。图1是超临界无机盐溶解度研究最普遍采用的实验装置和工艺流程示意图。一定浓度的盐水溶液经高压泵抽取、预热后进入反应器加热加压,并停留足够长的时间以达到固液分离目的,低盐度流体经过滤除杂、冷却降压后,收集出口阀流出液,进行样品分析。管路中的压力表和热电偶分别用于测量体系的压力和温度。流出液中盐浓度多采用电导率测定、离子色谱法、分光光度法等分析方法

收稿日期:2010-02-01;修回日期:2010-03-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20777070)

作者简介:周黎(1984-),女,硕士生,siyuuri0727@yahoo.com.cn;潘志彦(1962-),男,博士,教授,从事超临界流体技术及污染控制研究,通讯联系人,0571-88320061,panzhiyan@zjut.edu.cn。

测定。由于实验通常在高温高压下进行,操作难度大,获得的溶解度数据有限,有必要使用模型进行计算和关联,从而检验和补充实验数据。目前用于描述无机盐在盐水体中溶解度的模型主要有以 Pitzer 电解质溶液模型^[15-16]及其修正和扩展模型^[17-19]为代表的状态方程模型和各种经验拟合方程模型。



1—盐溶液储罐;2—高压泵;3—预热器;4—控温器;5—反应器;
6—过滤器;7—冷却器;8—背压阀;9—截止阀;
10—取样分析器;11—温控仪;12—热电偶;13—压力表

图1 超临界水中无机盐溶解度测定
实验流程装置示意图

1.1 氯盐在超临界水中溶解度实验测定研究

含氯有机物广泛存在于难降解有机废水中,有机氯在超临界水氧化过程中终极产物以无机氯离子的形式存在,在超临界条件下其盐沉淀极易造成管路堵塞和腐蚀破裂,因此氯盐-水体系作为最重要的二元流体体系之一,备受各国研究者关注。

Armellini 和 Tester^[20]采用 22 cm 长的耐腐蚀镍合金加热管对 NaCl 在亚临界至超临界水状态下的溶解度进行了测定。在 450℃ 下,压力从 10 MPa 增

大到 25 MPa,溶解度从 1.5 mg/kg 增加到 101 mg/kg;在 550℃ 下,压力从 10 MPa 增大到 25 MPa,溶解度从 0.9 mg/kg 增加到 98 mg/kg。实验结果表明,超/亚临界水中盐浓度较常态明显降低,温度恒定时,NaCl 溶解度随压力增大而增大,压力对溶解度的影响大于温度对溶解度的影响。他们试采用多组模型对实验所得的数据进行关联,其中由水合机理推导出的 Galobardes 经验方程^[21]经参数修正,简洁准确,在实验范围内得到了较好的拟合效果。

针对常规反应器耐压性不足的问题,日本的 Sawamura 等^[22]利用液压泵推动活塞挤压溶液的原理,开发了一种可以应用于极限高压的筒状反应器,实验中将 NaCl 的测定条件扩展到 300 MPa 以上的超高压范围,实验结果显示,在 -10 ~ 5℃ 时 NaCl 溶解度随着压力升高而减小,温度高于 10℃ 时呈现相反趋势。采用 2 组适用于不同温压区的经验方程来关联实验数据,拟合效果理想。

Higashi 等^[23]在 350 ~ 400℃、9 ~ 12 MPa 条件下测定了 NaCl 和 KCl 的溶解度,测得氯盐溶解度均小于 12 mg/kg,且在实验范围内溶解度随温度升高和压力降低而减小。实验采用 Hastelloy C 合金材质的反应器,在常规反应器结构的基础上进行了适当改进,在反应器上两端均设进水口,背压阀流出的水经预热打入反应器底部维持体系压力,顶部纯水的逆流补充可有效缓解实验过程中出现的反应器出口盐积堵塞状况。他们利用理想溶液理论结合无热溶液原理的固液平衡模型来关联氯盐的溶解度数据。

1.2 硫酸盐在超临界水中溶解度实验测定研究

向波涛等^[10]采用传统高温高压反应器对

(上接第 32 页)

- [9] Adhvaryu A, Erhan S Z, *et al.* Epoxidized soybean oil as a potential source of high temperature lubricants [J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, 15(3): 247 - 254.
- [10] 张强,李文林,郑畅,等. 菜籽油环氧化新工艺制备润滑油基础油的研究[J]. *可再生能源*, 2009, 27(2): 20 - 22.
- [11] Wu Xuedong, Zhang Xingang, Yang Shengrong, *et al.* The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant [J]. *JAOCs*, 2000, 77(5): 561 - 563.
- [12] Zaher F A, El-Mallah M H, El-Hefnawy M M, *et al.* Kinetics of oxirane cleavage in epoxidized soybean oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1989, 66: 698 - 700.
- [13] Campanella A, Eduardo R, *et al.* Lubricants from chemically modified vegetable oils [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 245 - 254.
- [14] Hwang H S, Erhan S Z. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols [J]. *Industrial Crops and Products*, 2006, 23: 311 - 317.
- [15] Erhan Sevim Z, Adhvaryu A, Liu Zengshe. Chemical modification of vegetable oils for lubricant basestocks [J]. *American Society of Mechanical Engineers*, 2003(5): 369 - 380.
- [16] Lathi P S, Mattiasson B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 69: 207 - 212.
- [17] 李清华,陶德华,王彬,等. 化学改性豆油的流变学特性及氧化稳定性研究 [J]. *润滑与密封*, 2008, 33(5): 64 - 67.
- [18] Brajendra K S, Zengshe L, Atanu A, *et al.* One-pot synthesis of chemically modified vegetable oils [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 3049 - 3056.
- [19] Dhvanyu A, Erhan S Z, Perez J M. Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants [J]. *Wear*, 2004, 257: 359 - 367.
- [20] Holser R A. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters [J]. *Industrial and Products*, 2008, 27: 130 - 132. ■

Na₂SO₄ 在超临界水中的溶解度进行了实验研究。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/kg 变化到最高的400℃、30 MPa 下的 33.4 mg/kg。在同一压力下,400℃时的溶解度比在500℃时大10倍左右,相同温度下,30 MPa 下的溶解度比在22.5 MPa 下大5倍以上,可见温度和压力对硫酸钠溶解度的影响同样很大。他们采用水合机理溶解模型进行关联,结果表明,不同温度下硫酸钠溶解度对数与水密度对数基本符合线性关系,该模型是适用的。

加拿大的 Khan 等^[24]测定了硫酸钠等钠盐及其混合物在超临界水中的溶解度,研究表明,超临界状态下混合盐体系中各种盐的溶解度和单一盐溶液的溶解度相近。实验采用了 UBC-NORAM 装置,将160 m 合金长管反应器分段加热,这一改进巧妙利用了管路间的热交换,提高了热源的利用率,改善了常规装置存在间歇和实验值波动等不足,使固液分离路径更长,实现连续操作,待出口阀流出液体稳定后取样分析,实验后管路清洗方便。

为了能直观地观察无机盐在超临界水中的沉积现象,Hodes 等^[25]在 K₂SO₄ 溶解度测定装置中增设可视窗,观测到超临界状态下过饱和溶液流经反应器时在加热棒表面形成结晶层过程,并得到 K₂SO₄ 在 25 MPa、373~382℃下质量分数的变化为2%~8%。

1.3 溶解度实验研究汇总

以研究最广泛的氯盐和硫酸盐为例,对上述高

温高压水中无机盐溶解度的研究结果汇总于表1。图2为25 MPa 压力下无机盐在超临界水中质量浓度曲线图^[26]。结合表1和图2可以看出,与常态相比,无机盐在超临界水中的溶解度很低,体系温度和压力的变化对盐溶解度均存在影响,大致呈现随温度升高而降低、随压力增大而增大的趋势,且压力影响普遍大于温度影响;氯盐在超临界水中的溶解度比硫酸盐相对大些,钠盐的溶解度比钙盐相对大些;建立在动力学理论基础上的状态方程模型虽可更好地了解体系动态平衡,但因预测中涉及大量流体性质参数,计算过程复杂,若无全面的动力学和热力学知识背景难以拓展。相比之下,经验方程的使用就显得较为简单,无需过多的特征参数就得到了较好的关联精度,虽不具有外推价值,但对实验范围内溶解度数据的关联具有一定的意义,现阶段该模型的各种推广变形式已得到广泛应用。

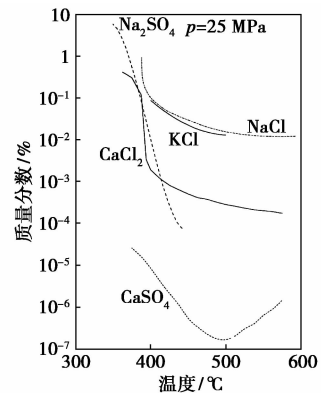


图2 在25 MPa 下无机盐浓度随温度的变化

表1 无机盐溶解度研究汇总

作者	无机盐	温度/℃	压力/MPa	溶解度/mg·kg ⁻¹	适用模型
Sawamura ^[22]	NaCl	-10~40	0.1~300.0	(327.6~386.7) × 10 ³	$\ln c = 2.86623 - 571.361/T + 77128/T^2 + 4.0479 \times 10^{-4} gp - 7.445 \times 10^{-7} gp^2 + 6.209 \times 10^{-3} gp^3$ (10~40℃, 0.1~100 MPa) $\ln c = 5.35183 - 1366.04/T + 108664/T^2 + [0.010331 - 5.8869/T + 831.7/T^2]gp$ (-10~0℃, 150~300 MPa)
Leusbrocka ^[27]		381~411	17.0~23.5	(249.8~575.6) × 10 ³ ①	$\ln c = -59.93 + 2513.7/T + 6.23 \ln T + 4.01 \ln \rho_{H_2O}$
Higashi ^[23]		350~400	9~12	1.16~11.88	$\ln c = \frac{\Delta h^m}{RT} \left(\frac{T}{T^m} - 1 \right) - \frac{v_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon N_0}}{v_1} - \sqrt{\frac{0.16491T + 14.23}{v_2}} \right)^2 - 1 + \frac{v_2}{v_1} - \ln \frac{v_2}{v_1}$
Armellini ^[20]		450~550	10~25	0.9~101.0	$\log c = 3.866 \log \rho_{H_2O} - 1233.4/T + 7.772$
Galobardes ^[28]		450~550	1~10	0.0011~1.1140	$\lg c = -3.36 - 1760/T + 4.45 \times \lg v$
Higashi ^[23]	KCl	370~400	9~12	0.951~6.225	$\ln c = \frac{\Delta h^m}{RT} \left(\frac{T}{T^m} - 1 \right) - \frac{v_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon N_0}}{v_1} - \sqrt{\frac{0.22428T + 30.13}{v_2}} \right)^2 - 1 + \frac{v_2}{v_1} - \ln \frac{v_2}{v_1}$
Shvedov ^[29]	Na ₂ SO ₄	350~375	19.0~30.5	(9.23~29.68) × 10 ³	$\ln c = -10.47 - 27550/T + (4805/T) \ln \rho_{H_2O}$
Khan ^[24]		382~397	24	4.0~850.0 ^②	$\log c = -2.16 \times 10^{-5} \rho^2 + 0.037 \rho - 13.11$
向波涛 ^[10]		400~500	22.5~30.0	0.65~33.40	$\ln c = rgl \ln \rho_{H_2O} + \ln Ks$
Hodes ^[25]	K ₂ SO ₄	373~382	25	(20~80) × 10 ³	$T = 385.0 - 149\%$

注:①、②数值单位为 mg/L。

传统的溶解度测定装置曾较多应用于超临界流体中有机组分溶解度测定,但有机溶质在超临界流体中异于常态的高溶性会导致取样环节因温度和压力的改变引起溶质在出口管路中的沉积,最终影响测定准确性。后续改进装置往往增设加热系统,对暴露在反应器外的循环管路进行热补偿^[30],但仍难维持系统内外温度的一致性,现有技术更是难以消除背压阀泄压产生的节流效应。无机盐溶解度的测定不存在以上技术困扰,但由于氯盐和硫酸盐在超临界水中的低溶解性,对实验装置和检测精度提出了更高的要求。随着无机盐溶解度研究的不断深入,其实验设备也在不断地改进,但总体来说,由于实验条件苛刻、设备要求高、操作难度大,目前仍缺乏一套简易安全、操作便捷、能精确测定溶解度的方法和装置。

2 超临界水中无机盐溶解机理探讨

目前国内外有许多学者致力于无机盐类在超临界水中溶解度变化机理的研究,但由于影响离子晶体溶解度的因素很多,高温高压下盐水混合体系状态又极为复杂,目前对其机理尚无明确定论。

日本的 Hitoshi 用液体 X 射线衍射仪测定晶体进入溶液的微观过程,用分子动态模拟法对氯盐的离解和聚合过程进行了结构变化的研究,提出了用晶核胚胎形成离子微核,用图形展示了盐在溶解过程中微簇态的变化过程^[31]。之后,我国有学者^[13]采用分子动力学模拟的方法对超临界 NaCl 水溶液的微观结构进行了研究,研究结果较好地支持了超临界条件下溶剂分子在溶质周围形成“簇”这一概念。单祥雷等^[11]结合 Berendsen 的 SPC 水分子模拟理论^[32]和 Wei 等^[33]的聚集水分子结构模型理论,将盐在超临界水中溶解能力随温度升高、压力降低而下降的根本原因归结为由强烈电荷偶极作用引起的结合离子对与晶形离子间的平衡偏移。

除温度和压力的影响因素外,无机盐在超临界水中的溶解度还与溶质本身性质有关。曾娜等^[34]在考察了超临界流体状态下多种无机成分的溶解性后,指出金属化合物的溶解度与它的离子半径大小、电荷量有关。与氯盐相比,硫酸盐由于离子半径的增大和电荷的增多,离子间的极化作用增强,键的极性减弱,导致其在水中的溶解度相应减小。

因为地质深处流体普遍处于超临界状态,地学研究者们较早地通过人工合成流体包裹体模拟地质流体,研究超临界流体的相态性质,但大量研究工作

发现,盐类在超临界水中低溶性这一化工界实验研究结果有违自然界观测现象,也与地学界的结论不相符。

针对以上矛盾的研究结论,笔者所在课题组拟采用最新的毛细管技术,直接在线观测无机盐在超临界水中的结晶和溶解现象。研究发现,水的临界均一相态会因无机盐的加入发生推迟,且与流体中无机盐含量存在函数关系。图 3 为含固体结晶的 NaCl 水溶液随温度和压力的升高而逐渐溶解的相态变化过程,在水的近亚临界区并未出现因溶解度下降而析出 NaCl 晶体的现象。

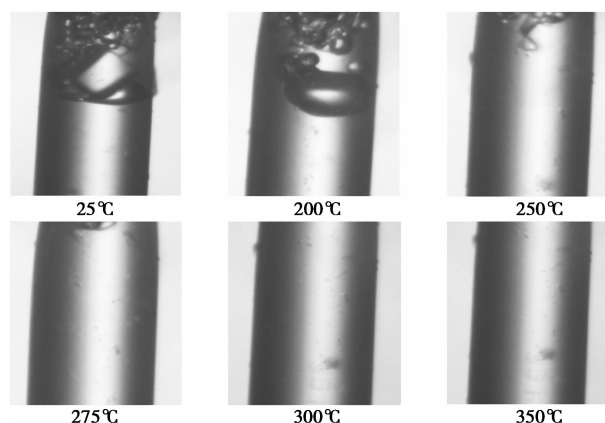


图 3 带结晶的 NaCl 水溶液在高温高压下的相态变化

由于高温高压下体系变化极为复杂,流体又往往是非单一组分,超临界流体如何作用,无机组分在其中的溶解变化机制究竟如何,值得深入探讨。

3 结语与展望

面对诸多制约课题研究的因素,笔者认为可以从以下 3 个方面进一步探索和创新:

(1) 无机盐在超临界水中溶解度的研究对实验设备提出了极高的强度和精度要求,而现有实验装置测得的溶解度数据不完全一致,个别无机盐基础数据至今仍处于空白,这就要求研究者必须不断突破研究瓶颈,开发新的研究方法。笔者所在课题组正在研制的新型测定技术把反应器体积缩小至微升级,操作性强,安全、低耗,并可反复调试,逆向验证,期待能为溶解度研究开辟一条新路,在填补工业基础数据的同时,推动环保设备、绿色化工等技术的研究与开发。

(2) 为检验和补充实验所得的数据,获得更全面、更系统的溶解关系,选取简捷适用的超临界盐水体系的溶解度经验模型,并对其加以修正和改进,使

之具有更广泛的适用性;分子动力模拟是深入研究超临界体系的有效方法,不仅能通过计算机模拟普通实验设备难以达到的极端条件,还能提供实验条件下难以观察到的流体微观性质和结构信息,所以进行分子动力学模拟研究获得超临界体系的溶解度数据,提高预测精确度,使人们对其溶解机理有深刻的认识,并将地学界和化学界对超临界流体的研究结合起来,都是该领域值得探索的方向。

(3)实际应用中最为常见的是多种溶质共存等多元体系,但现有的研究成果还局限于相对简单的体系,对多元的盐水混合体系研究还尚有大量工作要做。

参考文献

- [1] Modell M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water; US,4338199[P]. 1982-07-06.
- [2] 荆国林,霍维晶,崔宝臣. 超临界水氧化处理含油污泥研究[J]. 现代化工,2008,28(1):53-55.
- [3] 韩美清,马承愚,王路光,等. 超临界水氧化法处理盐酸硫酸胺生产残液的中试研究[J]. 现代化工,2008,28(2):72-74.
- [4] 戴航,黄卫红,钱晓良,等. 超临界水氧化法水处理技术进展[J]. 化工环保,2001,21(2):79.
- [5] Caruana C M. Photocatalysts aim to make light work of pollution cleanup[J]. Chemical Engineering Progress,1995(2):11-20.
- [6] 苏东辉,郑正,王勇,等. 超临界水氧化技术[J]. 工业水处理,2003,23(2):10-31.
- [7] Kawasaki S I, Oe T, Itoh S, *et al.* Flow characteristics of aqueous salt solutions for applications in supercritical water oxidation[J]. Journal of Supercritical Fluids,2007,42(2):241-254.
- [8] 马承愚,姜安玺,彭英利,等. 钛合金在超临界水氧化含氯废水介质中腐蚀的研究[J]. 云南大学学报:自然科学版,2006,28(S1):274-276.
- [9] 刘晓敏. 硫酸盐和温度对钢筋腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,1999,19(1):55-59.
- [10] 向波涛,王涛,陈踪. 超临界水中硫酸钠溶解度研究[J]. 化学工程,2001,29(1):72-74.
- [11] 单祥雷,程振民. 超(近)临界水中无机盐的脱除[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2007,33(5):606-609.
- [12] 王军良,林春绵,陈钦安,等. 超临界水中典型金属离子溶解度研究[J]. 浙江工业大学学报,2003,31(5):524-527.
- [13] 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.
- [14] Cui S T, Harris J G. Solubility of sodium chloride in supercritical water: A molecular dynamics study[J]. Journal of Physical Chemistry,1995,99(9):2900-2906.
- [15] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes;1. Theoretical basis and general equations[J]. Journal of Physical Chemistry,1973,77(2):268-277.
- [16] Pitzer K S, Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes;2. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent[J]. Journal of Physical Chemistry,1973,77(19):2300-2308.
- [17] Pitzer K S, Pabalan R T. Thermodynamics of NaCl in steam[J]. Geochim Cosmochim Acta,1986,50(7):1445-1454.
- [18] Pitzer K S, Wang P M, Rard J A, *et al.* Thermodynamics of electrolytes;13. Ionic strength dependence of higher-order terms; Equations for CaCl_2 and MgCl_2 [J]. Journal of Solution Chemistry,1999,28(4):265-282.
- [19] Clegg S L, Pitzer K S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions; Generalized equations for symmetrical electrolytes[J]. Journal of Physical Chemistry,1992,96(8):3513-3520.
- [20] Armellini F J, Tester J W. Solubility of sodium chloride and sulfate in subcritical and supercritical water vapor from 450-550°C and 100-250 bar[J]. Fluid Phase Equilibria,1993,84:123-142.
- [21] Galobardes J F, VanHare D R, Rogers L B. Solubility of sodium chloride in dry steam[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,1981,26(4):363-366.
- [22] Sawamura S, Egoshi N, Setoguchi Y, *et al.* Solubility of sodium chloride in water under high pressure[J]. Fluid Phase Equilibria,2007,254:158-162.
- [23] Higashi H, Iwai Y, Matsumoto K, *et al.* Measurement and correlation for solubilities of alkali metal chlorides in water vapor at high temperature and pressure[J]. Fluid Phase Equilibria,2005,228:547-551.
- [24] Khan M S, Rogak S N. Solubility of Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and their mixture in supercritical water[J]. Journal of Supercritical Fluids,2004,30:359-373.
- [25] Hodes M, Griffith P, Smith K A, *et al.* Salt solubility and deposition in high temperature and pressure aqueous solutions[J]. AIChE Journal,2004,50(9):2038-2049.
- [26] Savage P E, Gopalan S, Mizan T I, *et al.* Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals[J]. AIChE Journal,1995,41(7):1723-1778.
- [27] Leusbrocka I, Metz S J, Rexwinkel G. Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2008(47):117-127.
- [28] Galobardes J F, Van Hare D R, Rogers L B. Solubility of sodium chloride in dry steam[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,1981,26:363-366.
- [29] Shvedov D, Tremaine P R. The solubility of sodium sulfate and the reduction of aqueous sulfate by magnetite under near-critical conditions[J]. Journal of Solution Chemistry,2000,29(10):889-903.
- [30] 许菲,郑金花,鲁雪燕,等. 分散红 343 和分散蓝 366 在超临界 CO_2 中溶解度测定和关联[J]. 浙江工业大学学报,2009,37(1):27-31.
- [31] 夏树屏,姚燕. 盐溶液化学研究动态[J]. 盐湖研究,1993(2):70-71.
- [32] Van D S D, Van M P J, Berendsen H J C. A systematic study of water models for molecular simulation; Derivation of water models optimized for use with a reaction field[J]. Journal of Chemical Physics,1998,108(24):10220-10230.
- [33] Wei S, Shi Z, Castleman A W. Mixed cluster ions as a structure probe; Experimental evidence for clathrate structures of $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ and $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ [J]. Journal of Physical Chemistry,1991,94:3268-3270.
- [34] 曾娜,张军,张永春. 能源研究中无机成分在超临界水中的溶解度[J]. 能源研究与利用,2007(3):9-12. ■