

环境科学高科技特色丛书 1

超临界流体技术 在环境科学中的应用

漆新华 庄源益 编著



科学出版社
www.sciencep.com

环境科学高科技特色丛书 1

超临界流体技术 在环境科学中的应用

漆新华 庄源益 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《环境科学高科技特色丛书》之一,论述了超临界流体技术在环境科学中的应用。本书共分为九章,分别论述了超临界流体技术在环境科学中不同方面的应用。第一章为绪论,主要介绍了超临界流体的一些基本性质和超临界流体技术发展的历史过程;第二章论述了超临界流体萃取技术的基本原理及其在大气、土壤、水等不同环境样品分析中的应用;第三章论述了超临界流体主要是超临界CO₂萃取技术在废物处理中的应用;第四章阐述了超临界水氧化技术在废物处理中的应用,包括超临界水的特性、超临界水氧化原理、超临界水氧化反应动力学、反应机理等;第五章论述了超临界流体在绿色化学上的应用,包括超临界流体反应的理论基础、超临界流体中的均相催化、多相催化、高分子合成、酶催化等;第六章和第七章分别论述了超临界流体在绿色喷涂技术和绿色印染技术上的应用;第八章阐述了超临界流体干燥法、超临界流体快速干燥法等五种超临界流体技术在纳米微粒制备中的应用;第九章论述了超临界流体技术在资源综合利用及环境科学其他方面的应用。

本书可供化工、材料、食品、药物制备、轻工、分析和环保部门的工程技术和研究人员使用,也可作为大专院校相关专业的教师、研究生和本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体技术在环境科学中的应用/漆新华,庄源益编著. —北京:科学出版社,2005

(环境科学高科技特色丛书;1/戴树桂主编)

ISBN 7-03-014674-3

I. 超… II. ①漆… ②庄… III. ①超临界-萃取-应用-环境监测-分析-方法
②超临界-萃取-应用-废物处理 IV. ①X830.2 ②X7

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第124390号

责任编辑:杨 震 袁 琦 / 责任校对:鲁 素

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:黄华斌

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年4月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年4月第一次印刷 印张:14 1/4

印数:1—2 500 字数:260 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《环境科学高科技特色丛书》

编辑委员会

主 编：戴树桂

副主编：孙红文

编 委（按拼音顺序为序）：

陈 威 戴树桂 高志贤 金朝晖

聂庆华 漆新华 孙红文 王玉秋

张智超 朱 琳 庄源益

《环境科学高科技特色丛书》序

21 世纪科技发展趋势的一个鲜明特点是多学科的交叉与综合。这种特点在环境科学研究中体现得尤为突出。现代高新技术的应用促进着自然科学和工程各学科的加速发展,而各种科学技术学科领域本身也在不断地进步中衍生出应用现代高新技术的新事物。

在环境科学与相关高新技术学科的交叉和融合过程中,近年来出现和形成了不少具有高科技特色的新内容并外延产生了很多新的研究方向。

为了将这些国内外近年发展的新知识、新研究的进展和动向介绍给从事环境科学及相关领域的科技工作者或用于培养相应专业的人才,我们迫切需要编著一套《环境科学高科技特色丛书》。

本套丛书包括:《数字环境》、《超临界流体技术在环境科学中的应用》、《环境科学与生物芯片》、《环境分子毒理学》、《环境有机污染修复技术》、《现代环境分析技术》、《手性技术与环境科学》等。它们是现代信息和遥感技术、现代生物科学与技术、物理、化学等理论和技术的新发展与环境科学交叉产生的新研究领域,在学术和实际应用两方面都显示出巨大的生命力与开拓前景。

例如,数字环境是在一个时空参照系中,具有多层次时间和空间组织结构、高分辨率的海量环境空间数据、宽带网络数据传输,以环境时空分析模拟和智能推理为内核,并且三维显示的环境空间技术系统。它的研究目标是将人类或生物生存空间的相关环境信息全部数字化,基于环境科学与工程基本原理,实现环境管理的可试验模拟和可操作,辅助环境空间决策,保障人类社会的可持续发展。《数字环境》一书将讲解数字环境基础,阐述数字环境技术,介绍数字环境应用。该书构思新颖,内容丰富,是一次开拓创新的尝试。

又如,在物质分离、化学分析、有机化学合成、环境污染控制等方面均已获得广泛研究和应用的超临界流体技术,目前尚无一本专门论述此种颇具特色的技术在环境科学中应用的专著。《超临界流体技术在环境科学中的应用》一书从超临界流体的特殊理化性质讲起,涉及其在环境分析、废物处理、清洁生产和绿色化学化工、纳米微粒制备、资源综合利用等多方面应用的原理、技术和示例。

“生物芯片”是近年从生物技术中开发出来的一种崭新技术。《环境科学与生物芯片》一书在介绍生物芯片的基础知识后将分别讨论毒理芯片、蛋白芯片、基因芯片、生物质谱芯片、生物传感芯片等,及其在环境科学、生命科学、卫生学多种领域的应用。

“环境分子毒理学”是环境科学与分子生物学和毒理学交叉所形成的一个新的学科方向。《环境分子毒理学》一书将阐述该领域的基础理论、研究方法和应用。内容将涉及外源化合物与生物大分子结合，自由基与氧化损伤机理，生物标志物及其检测方法，多组分联合致毒以及各类环境污染物的分子毒理学行为等备受关注的热点问题。

丛书的其余组成部分皆体现新的特点，富有高新技术内涵。不再依次赘述。

总之，本套《环境科学高科技特色丛书》将以具有高新技术特色，崭新的环境科学研究领域的新知识技能面世，以满足相关领域的读者对新知识的渴求。

本套丛书主要由南开大学环境科学与工程学院的教师负责编写，也邀请了部分校外专家参编，适合于高等院校环境科学与工程学科本科生、研究生、教师以及对环境保护感兴趣的科技人员阅读和参考。

本书的编写出版过程得到了科学出版社杨震编辑等的大力支持和帮助，特此致谢。

限于学识和文学水平，书中错误在所难免，恳请读者批评指正。

戴树桂

2005年3月

前 言

1822 年 Cagniard de la Tour 首次在世界上做了有关超临界现象的报道, 随后各种会议和刊物上开始断断续续出现有关超临界流体现象和超临界流体性质的报道。在 20 世纪 40 年代以后, 开始有学者专门从事超临界流体技术, 主要是超临界萃取技术的研究, 从而使超临界萃取技术开始得到较快发展。到 20 世纪 70 年代以后, 随着全球环境问题的进一步恶化, 作为一项新兴的绿色技术, 超临界流体技术应用于与环境科学相关的几个领域的研究并开始逐步得到发展。经过一百多年来尤其是近 30 年来的发展, 超临界流体技术无论在基础理论或是应用上都取得了许多进展。

目前超临界流体在物质分离、化学分析、有机化学合成、环境污染控制等方面均进行了广泛的研究和应用。也出版了一些相关领域的专著, 主要集中于超临界流体萃取在物质分离方面。有些专著也论及超临界流体技术在化学分析和环境污染控制方面的内容, 但是专门论述超临界流体技术在环境科学方面应用的专著目前还未见出版, 本书的完成和出版填补了国内这一领域的空白。

本书共分为九章, 分别论述了超临界流体技术在环境科学的不同方面的应用。第一章为绪论, 主要介绍了超临界流体的一些基本性质和超临界流体技术发展的历史过程; 第二章论述了超临界流体萃取技术的基本原理及其在大气、土壤、水等不同环境样品分析中的应用; 第三章论述了超临界流体主要是超临界 CO_2 的萃取技术在废物处理中的应用; 第四章阐述了超临界水氧化技术在废物处理中的应用, 包括超临界水的特性、超临界水氧化原理、超临界水氧化反应动力学及反应机理等; 第五章论述了超临界流体在绿色化学上的应用, 包括超临界流体反应的理论基础和超临界流体中的均相催化、多相催化、高分子合成、酶催化等; 第六章和第七章分别论述了超临界流体技术在绿色喷涂和绿色印染上的应用; 第八章阐述了超临界流体干燥法、超临界流体快速干燥法等五种超临界流体法在纳米超细粉体制备中的应用; 第九章论述了超临界流体技术在资源综合利用及环境科学其他方面的应用。

到目前为止, 有关超临界流体技术方面的文献众多, 虽然在编写过程中花费诸多精力, 但由于作者水平有限, 未能更好地加以收集和概括, 加之时间紧张, 疏漏、谬误之处在所难免, 敬希望读者多加指正。

本书所引论著对本书的成稿给予了莫大的启迪、支持和帮助, 在此对这些论著的所有著者表示衷心的感谢。还要特别感谢本院的戴树桂教授和科学出版社的

杨震编辑。戴树桂教授在百忙之中对本书的编写提出了许多宝贵意见，并在本书初稿完成以后对书稿给予了细致的审核；杨震编辑在本书的选题、编写和出版过程中均给予了很大帮助，在此表示感谢。另外，本院的博士研究生乔瑞平和硕士研究生李楠在本书图表的绘制过程中也给予了很大的帮助，在此一并表示感谢。

本书可供化工、材料、食品、药物制备、轻工、分析和环保部门的工程技术和研究人员使用，也可作为大专院校相关专业的教师、研究生和本科生的参考书。

漆新华 庄源益

2004年8月于南开园

目 录

序

前言

第一章 绪论	1
第一节 超临界流体及其特殊的理化性质	1
一、超临界流体	1
二、超临界流体的特性	3
第二节 超临界流体技术发展的历史过程	5
第三节 目前国内外超临界流体技术研究开发的动向	6
一、超临界流体萃取	7
二、超临界流体中的化学反应	7
三、超临界流体技术在超细颗粒制备中的应用	8
四、超临界流体在废物处理上的应用	8
五、超临界条件下的酶催化	9
参考文献	10
第二章 超临界流体萃取技术在环境分析中的应用	11
第一节 概述	11
一、超临界流体萃取原理	11
二、超临界流体萃取的基本工艺流程	12
三、影响超临界流体萃取效率的基本因素	14
四、超临界流体萃取的特点	15
五、超临界流体萃取技术的应用	16
第二节 超临界流体萃取在大气样品分析中的应用	20
第三节 超临界流体萃取在土壤样品分析中的应用	22
一、超临界流体萃取技术用于土壤中多环芳烃的分析	22
二、超临界流体萃取技术对地质样品(土壤样品)中其他污染物的 分析应用	23
第四节 超临界流体萃取在水样分析中的应用	28
第五节 超临界流体萃取在生物质样品分析中的应用	29

第六节 超临界流体色谱技术在环境分析中的应用	30
一、超临界流体色谱的原理	31
二、超临界流体色谱仪器装置示意图	31
三、影响超临界流体色谱的主要因素	33
四、超临界流体色谱的特点	34
五、超临界流体色谱法在环境分析中的应用	34
参考文献	38
第三章 超临界流体萃取技术在废物处理中的应用	44
第一节 概述	44
第二节 超临界 CO ₂ 萃取处理净化废水和废气	45
一、直接接触法	45
二、间接接触法	48
第三节 超临界 CO ₂ 络合萃取废水和固体污染物中的重金属离子	49
一、超临界 CO ₂ 流体萃取重金属的原理	49
二、萃取的一般方法与工艺流程	50
三、萃取物的联机分析测定	51
四、影响萃取的因素	51
五、超临界 CO ₂ 流体萃取金属离子的应用	54
六、超临界 CO ₂ 流体萃取金属离子展望	56
第四节 超临界 CO ₂ 流体萃取土壤中的有机污染物	57
一、萃取的影响因素	58
二、超临界 CO ₂ 萃取土壤中有机污染物的萃取模式	59
第五节 超临界 CO ₂ 萃取再生“废”活性炭等固体吸附剂	60
一、超临界流体再生活性炭的基本原理与技术优势	61
二、超临界 CO ₂ 再生活性炭国内外研究现状	61
三、超临界 CO ₂ 萃取再生活性炭的典型工艺流程	62
四、超临界 CO ₂ 再生活性炭工艺的影响因素	63
五、应用前景展望	65
参考文献	66
第四章 超临界水氧化技术在废物处理中的应用	71
第一节 超临界水的特性	71
一、密度	72

二、介电常数	72
三、离子积	73
四、黏度	74
五、溶解度	75
第二节 超临界水氧化原理	76
第三节 超临界水氧化技术的工艺及装置	77
一、超临界水氧化的工艺流程	77
二、超临界水氧化反应器	78
第四节 超临界水氧化技术在废物处理中的应用	81
一、酚类化合物的超临界水氧化	82
二、多氯联苯等有机物的超临界水氧化	83
三、农药及农药、染料中间体苯胺的超临界水氧化	84
四、其他一些有害废物的超临界水氧化处理	85
五、超临界水氧化法处理污泥	86
六、人类代谢物的超临界水氧化处理	87
第五节 催化超临界水氧化技术	87
一、催化超临界水氧化去除有机废物的效率	88
二、影响催化超临界水氧化技术催化效果的主要影响因素	89
第六节 (催化) 超临界水氧化反应动力学	92
一、幂指数方程法	92
二、反应网络法	93
三、催化超临界水氧化动力学	95
四、一些化合物的超临界水氧化反应动力学	96
第七节 (催化) 超临界水氧化反应机理研究	98
第八节 超临界水氧化技术应用中的问题和解决方案	101
一、设备腐蚀问题	101
二、盐堵塞问题	102
三、热量传递问题	103
参考文献	104
第五章 超临界流体在清洁生产和绿色化学上的应用	107
第一节 清洁生产和绿色化学概述	107
第二节 超临界流体中化学反应的相关基础	108

一、超临界流体的高压相行为	109
二、化学反应平衡	109
三、超临界条件下的反应动力学	110
第三节 超临界流体中均相催化反应	114
一、烯烃羰基化反应	114
二、烯键易位反应	115
三、CO ₂ 的加氢反应	116
第四节 超临界流体中的多相催化反应	117
一、超临界条件下的 F-T 合成反应	118
二、CO 加氢合成甲醇、异丁醇	119
三、异构烷烃与烯烃的烷基化反应	119
四、Diels-Alder 反应	120
五、超临界条件下多相催化反应的独特优势	120
第五节 超临界流体中的高分子合成	122
一、高分子合成领域 CO ₂ 的一些重要性质	123
二、超临界 CO ₂ 作为聚合物反应介质	124
第六节 超临界水中的有机合成反应	128
一、超临界水中的 Beckmann 重排反应	128
二、超临界水中频哪醇重排反应	128
第七节 超临界酶催化反应	129
一、超临界流体中酶的活性	130
二、超临界流体中酶催化反应器	131
三、超临界 CO ₂ 酶催化反应中影响酶活性和稳定性的因素	131
四、超临界 CO ₂ 酶催化反应中反应动力学和反应机理	134
参考文献	136
第六章 超临界流体在绿色喷涂技术上的应用	139
第一节 概述	139
第二节 超临界 CO ₂ 的溶剂性能	140
第三节 超临界流体喷雾涂料的组成及相行为	141
第四节 超临界流体喷涂工艺设备及特征	143
一、超临界 CO ₂ 喷涂设备	143
二、超临界 CO ₂ 减压雾化	143

三、超临界 CO ₂ 喷涂基本工艺流程	144
第五节 超临界流体喷涂与其他喷涂工艺的比较	145
第六节 超临界流体喷涂的优缺点及其应用前景	147
一、在经济效益方面的优点	147
二、在性能方面的优点	147
三、在环境与安全方面的优点	148
四、面临的缺点	148
五、超临界流体喷涂的前景	148
参考文献	148
第七章 超临界流体在绿色印染技术上的应用	150
第一节 概述	150
一、超临界印染技术的历史发展	150
二、超临界 CO ₂ 染色工艺特点	152
第二节 超临界 CO ₂ 用于染色前处理及织物染色	154
一、超临界 CO ₂ 用于染色前处理	154
二、超临界 CO ₂ 用于合成纤维染色	154
三、超临界 CO ₂ 用于天然纤维染色	155
第三节 超临界 CO ₂ 染色设备和工艺	160
一、超临界 CO ₂ 染色工艺	160
二、超临界 CO ₂ 染色设备的优化	161
三、超临界 CO ₂ 染色工艺参数	162
第四节 超临界 CO ₂ 染色的应用及展望	164
参考文献	166
第八章 超临界流体技术在纳米微粒制备中的应用	169
第一节 超临界流体干燥法	169
一、超临界流体干燥中的名词	170
二、凝胶的一般干燥过程	171
三、超临界流体干燥法制备纳米微粒工艺过程	172
四、利用超临界干燥法制备氧化物	173
第二节 超临界流体快速膨胀法	177
一、过程原理	177
二、超临界溶液快速膨胀法典型的实验装置和方法	179

三、超临界溶液快速膨胀法的工艺特点	180
四、超临界溶液快速膨胀法过程条件的影响因素	180
五、超临界溶液快速膨胀法的应用	182
第三节 超临界反溶剂法	183
一、过程原理	183
二、过程条件的影响因素	184
三、超临界反溶剂法分类	186
四、气体抗溶剂法	187
五、超临界反溶剂的应用	190
第四节 超临界流体微乳法	190
第五节 超临界流体反应法	192
参考文献	192
第九章 超临界流体技术在资源综合利用及环境科学其他方面的应用	196
第一节 超临界流体技术在废旧塑料回收再生利用方面的应用	196
一、对苯二甲酸乙二醇酯塑料的超临界水分解	196
二、对苯二甲酸乙二醇酯的超临界甲醇分解	199
三、聚碳酸酯 (PC) 的超临界水分解	200
四、聚乙烯 (PE) 的超临界水分解	202
五、聚氨酯的超临界水分解	202
六、纤维素的超临界水分解	203
七、超临界流体技术分解塑料与常规化学分解方法的比较	204
八、超临界流体技术分解回收废旧塑料的前景与展望	204
第二节 木材的超临界热解资源化技术	205
一、木材超临界热解的效果	205
二、影响木材超临界热解的主要因素	207
第三节 超临界流体在绿色制革中的应用	209
参考文献	211

第一章 绪 论

自从 1879 年英国人 Hannay 和 Hogarth 在皇家学会杂志上发表的论文中指出,氯化钴、碘化钾等无机物能很好地溶解在超临界状态的乙醇、乙醚中以来,经过一百多年的发展,广大的研究工作者对各种超临界流体的性质,超临界流体与成千上万种有机物质间的溶解平衡,以及超临界流体在物质分离、化学分析、有机化学合成、废水处理等方面的应用均进行了广泛的研究。尤其是经过最近 20 多年来的发展,无论是在基础理论研究还是在应用研究上,超临界流体技术都取得了许多的进展。目前在全世界范围内关注超临界流体技术的研究者越来越多。

1988 年在法国南希召开了第一次国际超临界流体学术会议,以后每三年举行一次,2003 年 4 月 28~30 日在法国的凡尔赛进行了第六次国际超临界流体会议。此外,在许多国际会议中,或设有专门的分会场,或以超临界流体的各项技术命题来组织会议。我国于 1996 年 10 月在石家庄召开了我国的首次超临界流体技术学术及应用研讨会,以后每两年举行一次,最近一次超临界流体技术研讨会于 2002 年 8 月 13~17 日在贵州省贵阳市召开。国际学术界还在 1988 年创办了专门的学术期刊《超临界流体》(“Journal of Supercritical Fluids”),使之成为世界超临界流体研究工作者们进行学术交流的一块重要阵地。

随着对超临界流体研究的深入,这项高新技术在诸如新材料、生物技术、环境污染控制等更多的新兴学科上得到了广泛应用。到目前为止,国内外已出版了约 20 本超临界流体方面的专著(包括会议论文集),国内目前这方面的教材则很少^[1~3],且都是最近几年出版的。这些著作主要集中于超临界流体的原理及其在化学化工合成、萃取方面应用的论述,还有部分专著稍微涉及了超临界流体在造粒、废物处理方面的应用,而专门阐述超临界流体技术在环境科学上的应用这一主题的专著目前则是一片空白。本书阐述了超临界流体的基本性质及其在环境分析、环境污染治理、绿色化学等环境科学方面的应用,希望能给环境科学及其相关学科的工作者在教学及科研上起到指导和借鉴作用。

第一节 超临界流体及其特殊的理化性质

一、超临界流体

继固态、液态和气态发现以后,人们又发现了可称为物质第四状态的超临界

态。所谓超临界态，是指物质的一种特殊流体状态。当把处于气液平衡的物质继续升温、升压时，热膨胀引起液体密度的减小，而压力的升高又使气相密度变大，当温度和压力达到某一点时，气液两相的相界面消失，成为一个均相体系，这一点就是该物质的临界点（Critical Point）。当流体的温度和压力都处于临界温度和临界压力以上时，则称该流体处于超临界状态，该流体则为超临界流体（Supercritical Fluids, SCF）。超临界流体具有类似液体的密度、溶解能力和良好的流动性，同时又具有类似气体的扩散系数和低黏度。因为其无论在多大压力压缩下都不能发生液化，故可简单地认为超临界流体是一种介乎于液体和气体之间的中间状态，又可称为“重的气体”或“松散的液体”。它具有许多独特的理化性质。图 1-1 是纯流体的典型压力-温度图。图中线 AT 表示气-固平衡的升华曲线，线 BT 表示液固平衡的熔融曲线，线 CT 表示气-液平衡的饱和液体的蒸气压曲线，点 T 是该物质气-液-固三相共存的三相点。点 C 是物质的临界点，与该点对应的温度和压力分别称为临界温度 T_c 和临界压力 p_c 。图中高于临界温度和临界压力的有阴影线的区域属于超临界状态。

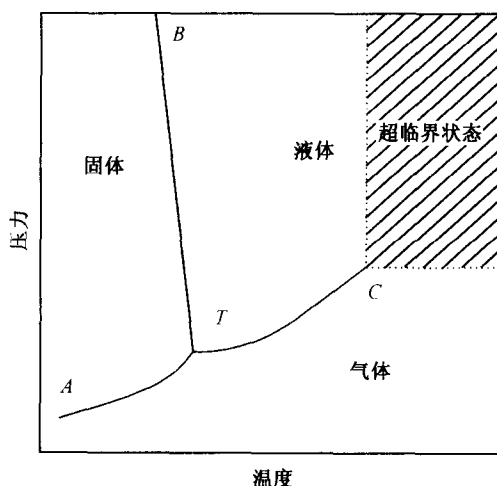


图 1-1 纯流体的压力-温度图

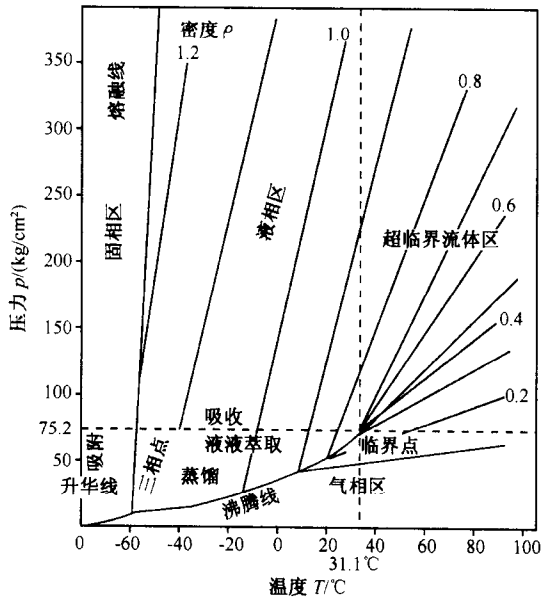
表 1-1 中列出了常用于超临界流体技术的一些流体。由表中数据可知，多数烃类的临界压力在 4 MPa 左右，同系物的临界温度随摩尔质量增加而升高。 CO_2 是超临界流体技术中最常用的溶剂，它的临界温度为 31.1°C ，可在室温附近实现超临界流体技术操作，以节省能耗；它的临界压力也不算高，设备加工并不困难。它对多数溶质具有较大的溶解度。另外 CO_2 还具有不可燃、无毒、化学稳定性好、价廉易得等优点。

表 1-1 一些常用的超临界流体的临界性质

流体名称	临界温度 $T_c/^\circ\text{C}$	临界压力 p_c/MPa
二氧化碳	31.1	7.37
水	374.2	22.1
氨	132.5	11.28
乙烷	32.3	4.88
乙烯	9.9	5.12
丙烷	96.9	4.26
丙烯	92.0	4.62
环己烷	280.3	4.07
戊烷	296.7	33.8
异丙醇	235.2	4.76
苯	289.0	4.89
甲苯	318.6	4.11
对二甲苯	343.1	3.52
氟里昂-13 (CClF_3)	28.9	3.92
氟里昂-11 (CCl_3F)	198.1	4.41

二、超临界流体的特性

超临界流体的物理性质处于气体与液体之间，既具有气体的特性，又具有液体的特性，因此，超临界流体是存在于气体、液体两种流体状态以外的第三流体。图1-2以常见气体 CO_2 为例，表示了 CO_2 随着温度、压力的变化而发生相应

图 1-2 CO_2 的 p - T - ρ 线图