

超临界水异常区域热力学特性研究

刘锦奇¹, 殷炜¹, 王国祥², 李东¹, 王跃社¹, 陈斌¹, 师进文¹

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 阿克伦大学机械工程系, 44325, 美国阿克伦)

摘要: 利用超临界水独特的溶解与反应特性可以高效转化生物质制氢,但超临界水在临界区存在物性剧烈波动导致的热力学特性复杂多变、过程不稳定等问题,严重影响系统效率及稳定性。为揭示超临界水在临界邻域的异常热力学行为,提出了一种利用吉布斯自由能高阶导数进行判别的分析方法。通过引入等压比热参数、等压膨胀参数、等温压缩参数及其无量纲形式,结合 Matlab 编程调用 REFPROP 软件中的流体数据,分析水在等压、等温过程中 3 个参数随相对温度、相对压力的变化规律,得到各参数的极值线轨迹,并综合绘制水在超临界状态下的区域相图。该方法能够准确捕捉异常区域内物性突变特征;在相对温度 $T_r = 1.02$ 、相对压力 $p_r = 1.1$ 附近,等压热容达到常规区间的约 3.4 倍,而等温压缩率提升近 2 倍,为此将水在超临界区域划分为类液态、类气态和类固态,为工况优化提供了明确边界。通过将超临界水的热力学分析与实际工况进行综合分析,可确保操作温度和压力不会进入高风险异常区域,有效减少了设备故障和不稳定性。

关键词: 超临界水;吉布斯自由能;异常区域;生物质制氢

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202607001 **文章编号:** 0253-987X(2026)07-0001-12

Study on the Thermodynamic Properties in the Anomalous Region of Supercritical Water

LIU Jinqi¹, YIN Wei¹, WANG Guoxiang², LI Dong¹,

WANG Yueshe¹, CHEN Bin¹, SHI Jinwen¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Mechanical Engineering, The University of Akron, Akron, OH 44325, USA)

Abstract: The unique dissolution and reaction characteristics of supercritical water (SCW) facilitate the efficient conversion of biomass into hydrogen. However, drastic fluctuations in physical properties within the near-critical region lead to complex thermodynamic properties and process instabilities, which significantly hinder system efficiency and stability. To elucidate these anomalous thermodynamic behaviors, an analytical method based on the higher-order derivatives of the Gibbs free energy was proposed. Isobaric heat capacity, isobaric expansion coefficient, and isothermal compressibility, along with their dimensionless forms, were analyzed using fluid data extracted from REFPROP via Matlab. The variations of these three parameters of water with respect to reduced temperature (T_r) and reduced pressure (p_r) during isobaric and isothermal processes were systematically

收稿日期: 2025-09-28。 作者简介: 刘锦奇(2000—),男,博士生;李东(通信作者),男,副教授。 基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2024YFF0505800)

网络出版时间: 2026-03-19

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20260319.1143.002>

investigated. The trajectories of the extrema for each parameter were identified, based on which a comprehensive regional phase diagram of water in the supercritical state was plotted. The results demonstrate that the proposed method accurately captures the abrupt changes in physical properties within the anomalous region. Specifically, at $T_r \approx 1.02$ and $p_r \approx 1.1$, the isobaric heat capacity reaches approx. 3.4 times its value in the conventional region, while the isothermal compressibility increases nearly twofold. Accordingly, the supercritical region of water is classified into liquid-like, gas-like, and solid-like regimes, providing explicit boundaries for the optimization of operating conditions. Integrating the thermodynamic analysis of SCW with practical conditions ensures that operating temperatures and pressures avoid high-risk anomalous regions, thereby effectively reducing equipment failure and process instability.

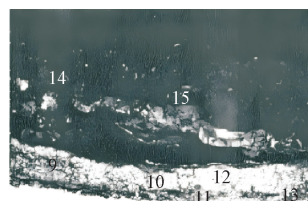
Keywords: supercritical water; Gibbs free energy; anomalous region; biomass-to-hydrogen conversion

推进能源结构转型、构建多元化清洁能源体系^[1]是中国实现“双碳”目标的关键路径之一。生物质制氢作为一种利用农业废弃物、林业残余物、藻类、城市有机废弃物等生物质资源,通过热化学或生物化学方式转化为氢气的技术^[2],目前主要包括生物质液化、裂解、制甲醇、常规热解气化、超临界水气化及生物发酵气化等多种路线。科研人员从能量转化效率、CO₂ 排放和经济性等角度对这些技术进行了系统评估,结果表明,在众多生物质制氢技术中,超临界水气化技术因在处理高含水率生物质时表现出较高的能量转化效率和良好的经济性^[2],被视为一条极具发展前景的技术路径。

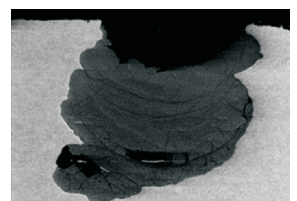
超临界水是指温度和压力同时高于其临界点(临界温度为 647.096 K,临界压力为 22.064 MPa)的水。传统观点认为处于该状态下的水不再存在气液两相区别,而是呈现为均一的超临界流体。此时,水同时具备类似液体的高溶解能力和类似气体的高扩散性,其热物理性质发生显著改变,表现出独特的溶解、传热和反应特性,从而极大促进了气化反应的进行效率。然而,在临界点附近存在一个所谓异常区域^[3],该区域内流体的物性会出现剧烈变化,密度、黏度、导热系数等参数在临近临界点时发生陡变^[4-6],尤其在临界点附近更为显著^[7]。

在实际工程应用中,超临界水制氢装置主要面临腐蚀与反应器堵塞等关键挑战。除了设备内部固有的高温高压恶劣工况外,制氢过程中复杂的反应路径及特定产物(如 H₂)也会引发不同程度的腐蚀问题。在某些情况下,氢气渗透至设备内壁,与合金材料发生反应导致氢脆现象,甚至引发开裂^[8],已有研究表明,腐蚀速率可达 10 μm/h 量级^[9]。图 1(a)与图 1(b)分别展示了亚临界条件下两种典型的腐

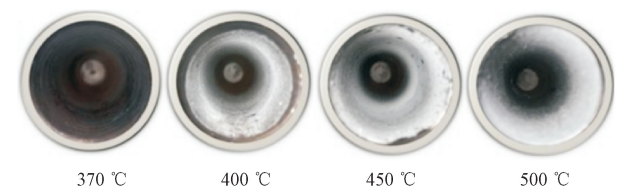
蚀表面形貌,图中点 9~15 为分析点。反应器堵塞则主要源于焦炭的生成与无机盐的沉积。焦炭多形成于亚临界区域,研究发现常规超临界水制氢过程中使用的催化剂往往会促进更多焦炭的产生^[10-12],且加热速率也对焦炭形成具有显著影响^[13]。此外,反应过程中难溶性盐类(如 K₂SO₄)发生沉淀同样会造成堵塞^[14-15]。图 1(c)展示了不同温度下 K₂SO₄ 的沉淀行为,反映出物性在异常区域内的剧烈变化对流体流动调控与设备稳定运行构成的严峻挑战。因此,深入探究超临界水在临界点附近的热力学行为,尤其是其异常特性的区间范围,具有重要的理论与工程意义。



(a) 超临界水环境下哈氏合金反应器内腐蚀产物的反向散射电子图像^[16]



(b) 超临界水环境下镍基合金受到的点蚀图像^[17]



(c) 不同温度超临界水反应器中盐沉积物(K₂SO₄)^[18]

图 1 亚临界条件下的装置腐蚀和反应器堵塞情况

Fig. 1 Device corrosion and reactor blockage under subcritical conditions

与传统的将超临界流体(SCF)视为单一相态、其性质随温度和压力平滑变化的观点不同,近年来

的研究揭示了超临界流体存在明显的非单调行为与可检测的相态转变边界,这个边界对超临界流体进行复杂分区^[19],即类气态(SCGL)和类液态(SCLL)区域。Xu等^[20]基于分子动力学方法提出了双水模型用于描述超临界水的特殊状态,指出超临界水并非均匀的单一状态液体,而是由高密度液体(HDL)与低密度液体(LDL)组成。随着温度或压力的改变,二者比例会发生转变,导致分子弛豫时间、扩散速率与黏度等动力学量产生显著转折,即动态交叉。双水模型揭示了动态交叉轨迹与比热极大值轨迹之间的相关性,进而发现超临界流体不同物性的极大值位置可能彼此接近,所以研究者将以比热极大值为依据的Widom线定义为从类液态(SCLL)到类气态(SCGL)行为转变的界线,也叫拟临界线。Simeoni等^[21]通过氦、氧、氩和氮等流体的实验数据,展示了在相对压力 $p_r > 1$ 和相对温度 $T_r > 1$ 条件下类液态与类气态区域的存在,进一步佐证了超临界流体存在复杂分区。后来Banuti等^[22]进一步结合热力学分析、分子动力学模拟与实验,认为从类液态(SCLL)到类气态(SCGL)的转变并非发生在一个具体的Widom线上,而是发生在一个有限区域内。该区域被称作Widom Delta^[23-24],这是对相态转变线的一种新解释。Widom Delta可视作超临界区中的“相变过渡带”,是从SCLL到SCGL转变的一个模糊区间。

之后的研究人员扩充了对这一复杂分区的认知,其中Prasad等^[25]对拟液态准界点(PLQ)与拟气态准界点(PGQ)边界附近的异常区域进行了研究,发现该区域涵盖了亚临界区的非刚性液态与气态,以及超临界区的类液态(SCLL)和类气态(SCGL)状态。Nishikawa等^[26-27]通过研究超临界区流体的密度波动,发现可用于表征密度波动的物性参数(如等温压缩率、声速和导热系数等)与吉布斯自由能的二阶导数密切相关。在此基础上,Wang等^[3]通过范德瓦尔方程,系统计算并绘制了该类型流体相关参数随相对温度(T_r)和相对压力(p_r)变化的图像。最近,Prasad等^[28]还进一步发现,气液平衡线可延伸至临界点以外的拐点,并将其命名为“Dwij点”。该线继续延伸并与固液线相交,从而完整勾勒出液态/类液态的稳定存在区域。基于分子动力学模拟的研究表明,水在临界区的物性突变不仅仅是宏观热力学量的变化,更与水分子间的相互作用密切相关。在临界区域,水分子形成的团簇结构发生变化,导致其比热容和膨胀系数等物理量的

剧烈波动。尤其是在类液态区域(SCLL),水分子的聚集状态表现出液体特性,而在类气态区域(SCGL),分子之间的相互作用则显著减弱,表现出类似气体的扩散行为。这些微观结构的变化解释了超临界水在物性上的突变,并为超临界流体的相行为提供了新的理解。

纵观已有研究可以看出,通常采用Widom线来界定超临界区中的相变过渡带,而且多依赖简化模型来描述超临界区域行为。范德瓦尔模型虽然简化了复杂的分子相互作用,但真实流体在临界点附近远比理想模型复杂,特别是水的分子极性与氢键网络使其物性展现出更多微观结构,单纯的理论模型难以捕捉临界邻域的复杂性,需要基于真实物性数据进行更精细的热力学分析。

为此,本文考虑了实际流体的分子间相互作用,以吉布斯自由能三阶导数的0点为基础,推导其与流体物性之间的关联,获得3个描述吉布斯自由能二阶导的参数——等压热容参数(c_p/T)、等压膨胀参数($v\beta$)、等温压缩参数($v\kappa$),以及它们的无量纲形式 $c_p/(RT_r)$ 、 $v_r\beta T_c$ 、 $v_r\kappa p_c$ 。其中, c_p 为比定压热容, T 为温度, v 为比容, β 为等压膨胀系数, κ 为等温压缩率, v_r 为相对比容, p_c 为流体临界压力。通过REFPROP10.0调用水的物性参数,并借助编程分析上述参数的极值点分布,将其绘制于相图中,从而开展了超临界水热物性研究与热力学异常区域分析,以期超临界水气化制氢的工况设计提供理论依据,实现从理论探索到工程应用的综合推进。

1 超临界水模型构建

在热力学中,流体的宏观物性都可以由热力学函数的偏导数来概括,而吉布斯自由能 $G(T, p)$ 是最常用的热力学势,通过二阶偏导数可以得到常见物性:等压比热参数(c_p/T)、等压膨胀参数($v\beta$)、等温压缩参数($v\kappa$)。当它们出现极值时,意味着三阶导数系数为0,以此作为模型依据,能够自然且较为精确地刻画出水的异常区域。本文构建的理论模型将超临界区域复杂且非单调的热力学行为表征为一系列可计算的极值线,从而实现了对该区域相行为的定量描述。多态水模型通过分子动力学模拟揭示了超临界水的特殊状态,但其计算复杂度较高,且难以直接应用于工程设计。状态方程(EOS)模型,如范德瓦尔方程和Redlich-Kwong方程,虽然能够较好地描述流体的相行为,但在超临界区域,特别是临界点附近,无法有效刻画水的热力学异常。与这些

传统模型相比,本研究提出的基于吉布斯自由能三阶导0点的理论模型,能够明确界定超临界流体中从类液态(SCLL)到类气态(SCGL)的转变边界,甚至可识别出类固态区域的存在。这一研究为突破传统“超临界流体为均匀单一相”的观点提供了新的理论依据与构建模型工具。

1.1 吉布斯自由能与热物性

临界点附近的物性突变,本质上是流体微观结构发生显著变化的宏观体现。传统的状态方程或一阶、二阶热力学量难以精确捕捉这种变化。吉布斯自由能 g 作为特征函数,其高阶导数与系统的响应函数,超临界水热响应、膨胀与压缩特性直接相关。

在临界点,气液两相共存线终止,一阶相变消失,但系统的响应函数却趋于无穷大,这意味着吉布斯自由能的二阶导数出现奇点。由此向超临界区延伸,虽然二阶导数不再发散,但其变化率(三阶导数)仍会表现出非单调行为,并在某些轨迹上取0。这些三阶导数为0的轨迹,对应了响应函数变化最剧烈的极值线,从而在数学上定义了“异常区域”的边界。

因此,本文通过追踪吉布斯自由能三阶导数的0点,来定位超临界水中物性参数的极值线,进而绘制出异常区域的相图。

1.2 热力学理论模型

对于纯流体,吉布斯自由能定义为

$$g = u - Ts + pv \quad (1)$$

式中: u 为热力学内能; s 为熵; p 为压力。

根据式(1),可以得到吉布斯自由能的一阶导系数为

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s; \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad (2)$$

引入比定压热容 c_p 、等压膨胀系数 β 、等温压缩率 κ , 分别定义为

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (5)$$

将式(2)代入式(3)~(5),得到

$$\frac{c_p}{T} = \frac{(\partial h / \partial T)_p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p \quad (6)$$

$$v\beta = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right) \quad (7)$$

$$v\kappa = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T \quad (8)$$

本文仿照 Wang 等^[3]工作引入了6个吉布斯自由能三阶函数,其含义为吉布斯自由能的3个二阶导系数分别对 T 、 p 的偏导数

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{c_p}{T}\right)\right]_p = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T^3}\right)_p = \zeta_1 \quad (9)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{c_p}{T}\right)\right]_T = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \partial p}\right) = \zeta_{2,T} \quad (10)$$

$$\left[\frac{\partial(v\beta)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T^2 \partial p}\right) = \zeta_{2,p} \quad (11)$$

$$\left[\frac{\partial(v\beta)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial p^2}\right) = \zeta_{3,T} \quad (12)$$

$$\left[\frac{\partial(-v\kappa)}{\partial T}\right]_p = \left(-\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial p^2}\right) = \zeta_{3,p} \quad (13)$$

$$\left[\frac{\partial(-v\kappa)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial p^3}\right)_T = \zeta_4 \quad (14)$$

考虑到吉布斯自由能为连续三阶函数,则有

$$\zeta_{2,T} = \zeta_{2,p} = \zeta_2 \quad (15)$$

$$\zeta_{3,T} = \zeta_{3,p} = \zeta_3 \quad (16)$$

因而,吉布斯自由能三阶全微分可以表示为

$$d^3 g = \zeta_1 dT^3 + 3\zeta_2 dT^2 dp + 3\zeta_3 dT dp^2 + \zeta_4 dp^3 \quad (17)$$

综上所述,参数 c_p/T 、 $v\beta$ 、 $v\kappa$ 对 T 、 p 求导共得到6个导系数,即 ζ_1 、 $\zeta_{2,T}$ 、 $\zeta_{2,p}$ 、 $\zeta_{3,T}$ 、 $\zeta_{3,p}$ 、 ζ_4 , 考虑到连续性得到4个独立系数 ζ_1 、 ζ_2 、 ζ_3 、 ζ_4 。这4个系数为无量纲热力学物理参数,可对临界点附近的非线性异常行为进行定性。其中: ζ_1 表示等压条件下流体对温度变化的响应; ζ_2 表示流体体积随温度和压力变化的响应,本文中表现为水在温度和压力变化下的体积膨胀行为; ζ_3 描述流体体积在等温条件下对压力变化的响应(压缩性); ζ_4 表示在恒温条件下,水的体积对压力变化的响应。

于是,除了气液线上吉布斯自由能二阶导不连续外,吉布斯自由能的三阶导系数0点问题转化成了参数 c_p/T 、 $v\beta$ 、 $v\kappa$ 分别在等温、等压条件下的极值点问题,即

$$\begin{cases} \zeta_1 = 0, \zeta_{2,T} = \zeta_{2,p} = \zeta_2 = 0 \\ \zeta_{3,T} = \zeta_{3,p} = \zeta_3 = 0, \zeta_4 = 0 \end{cases} \quad (18)$$

需要说明的是,考虑到对应状态原理,同时方便比较各流体异常区域范围,本文将对上述参数无量纲化,引入相对温度 T_r 、相对压力 p_r 和相对比热容 v_r 的概念,其定义分别为

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (19a)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (19b)$$

$$v_r = \frac{v}{v_c} \quad (19c)$$

式中: T 为流体温度; T_c 为流体临界温度; v 为流体比容; v_c 为流体临界比容。

由此可以将 T_r 、 p_r 、 v_r 3 个参数线性化成等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 、等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 、等温压缩参数 $v_r\kappa p_c$ 。用无量纲参数 $c_p/(RT_r)$ 、 $v_r\beta T_c$ 和 $v_r\kappa p_c$ 替代原始物性参数,表达式如下

$$\frac{c_p}{RT_r} = \frac{3}{2T_r} + \frac{32Z_c v_r^3}{12v_r^3 T_r - 3(3v_r - 1)^2} \quad (20)$$

$$v_r\beta T_c = \left(\frac{\partial v_r}{\partial T_r} \right)_{p_r} = \frac{4v_r^3(3v_r - 1)}{12v_r^3 T_r - 3(3v_r - 1)^2} \quad (21)$$

$$v_r\kappa p_c = - \left(\frac{\partial v_r}{\partial p_r} \right)_{T_r} = \frac{(3v_r - 1)^2 v_r^3}{24v_r^3 T_r - 6(3v_r - 1)^2} \quad (22)$$

这 3 个参数只是做了线性缩放,并不会改变曲线的形状和极值位置,相图的物理含义和异常区域划分保持完全一致。此外,本文探究的是实际流体的热力学特性,故为了结合理论模型,调用 REFPROP10.0 中数据的方式,以实现实际流体在该理论模型下的计算。

2 热物性模拟

在临界点附近,流体存在一个物性变化极为剧烈的区域,由于该区域内热物理性质呈现显著非单调行为,被称为异常区域^[3]。该区域的相行为与吉布斯自由能的三阶导数 0 点密切相关,其边界可由表征吉布斯自由能二阶导数的无量纲参数(等压比热容参数 $c_p/(RT_r)$ 、等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 、等温压缩参数 $v_r\kappa p_c$) 的极值点确定。

在等压条件下,流体物性随温度的变化称为等压热效应,而在等温条件下,物性随压力的变化则称为等温力效应。在超临界水气化制氢技术中,这些效应若在异常区域内表现得过于剧烈,可能会导致设备运行过程中的不稳定并存在安全隐患,因此应尽量避免该区域。

2.1 超临界水热物性分析

2.1.1 热响应特性

本文首先研究等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 。选取不同 p_r ,得到水等压比热参数的极大值线(蓝线)和极小值线(红线),并相交于 A、B 两点,如图 2 所示。从图中可以看到,各曲线都有一个极大值点和极小值点,其中两条极值线相交于两个交点,左交点位于 $p_r = 0.147$ 的曲线上,右交点位于 $p_r = 4.622$ 的曲

线上,实现了极大值线和极小值线的闭环。

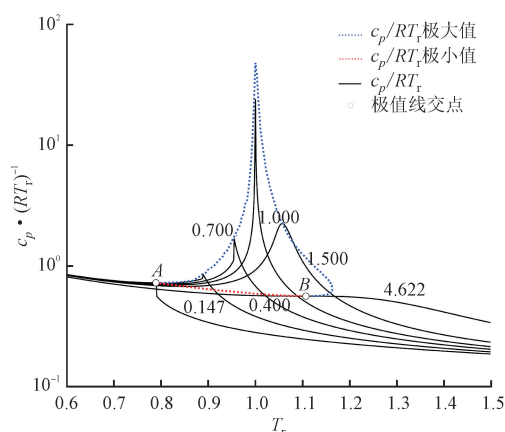


图 2 $p_r = 0.147, 0.400, 0.700, 1.000, 1.500, 4.622$ 时 $c_p/(RT_r)$ 随 T_r 的变化曲线

Fig. 2 Variation of $c_p/(RT_r)$ as a function of T_r for $p_r = 0.147, 0.4, 0.7, 1.0, 1.5, 4.622$

接下来分析等温过程下等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 的变化。选取不同的 T_r ,得到连续的极大值线图像,如图 3 所示。可以看到,等温过程下的 $c_p/(RT_r)$ 在临界点处急剧上升,与等压过程一致,但该曲线没有在目前的计算范围内生成极小值线和环线。

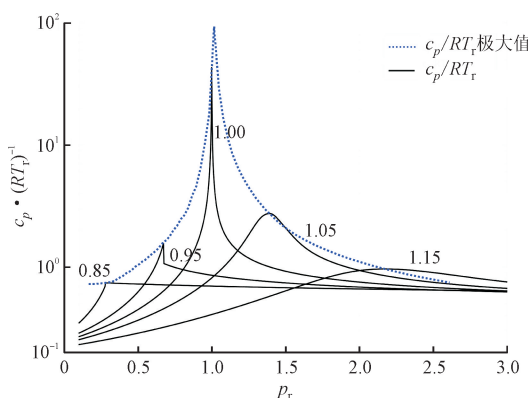


图 3 $T_r = 0.85, 0.95, 1.00, 1.05, 1.15$ 时 $c_p/(RT_r)$ 随 p_r 的变化及极大值线

Fig. 3 Variation of $c_p/(RT_r)$ with p_r at $T_r = 0.85, 0.95, 1.00, 1.05, 1.15$ and the locus of its maximum values

综合以上等温、等压过程中 $c_p/(RT_r)$ 的变化情况,绘制在 p_r - T_r 坐标系下等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 的三维云图,并绘制局部放大图和俯视图,如图 4 所示。该图能够更加清晰直观地展示出在临界点附近等压比热容参数 $c_p/(RT_r)$ 的剧烈变化。

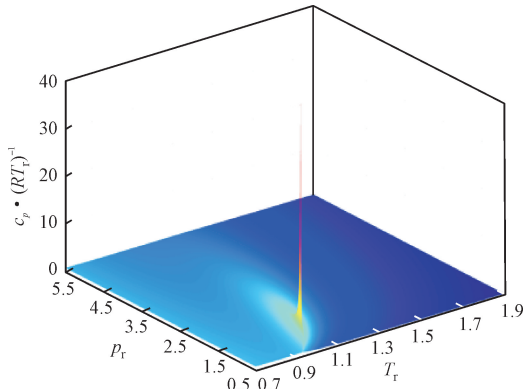


图4 在 p_r - T_r 下的 $c_p/(RT_r)$ 云图

Fig. 4 Contour plots of $c_p/(RT_r)$ over the p_r versus T_r domain

将图4所示的云图数据绘制于 p_r - T_r 坐标系中,结果如图5所示。从图中可以观察到,对于水这类极性流体,其极值线仍然围成一个封闭区域,且在亚临界区内部分极值线与气液平衡线重合。气液线作为临界点C的物理锚点,充分体现了一阶相变行为;将其叠加到异常区域图中,可将超临界区域的热力学极值行为(即三阶导0点)与亚临界相变明确关联。移除气液线后,图像清晰呈现出“极值线-异常区域-Widom Delta”的整体结构。

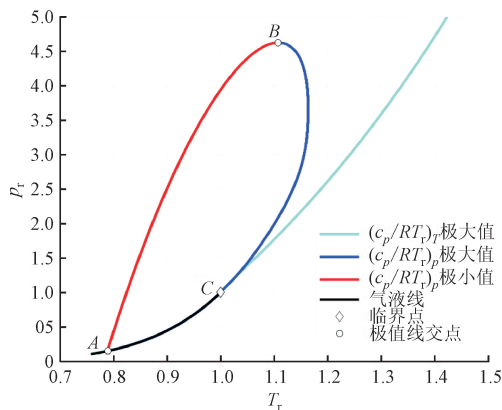


图5 等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 极值线图像

Fig. 5 Plot of extremal value lines for the isobaric specific-heat parameter $c_p/(RT_r)$

由图5可以看出,等压条件下 $(c_p/(RT_r))_{p_r}$ 的极值线范围远小于等温条件下 $(c_p/(RT_r))_{T_r}$ 的范围。换句话说,水的等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 的热效应范围明显小于其力效应范围。这一结果表明,若要在工况设计中尽量规避系统的不稳定状态,相较于选择位于极值环线以内的状态,更应在热效应范围之外,即环线以外的区域规划超临界水

的运行路径,从而降低热效应对设备运行带来的不确定性。

2.1.2 热膨胀行为

本文对超临界水的等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 进行分析。首先考察等压条件,图6展示了等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 在不同相对压力下随相对温度 T_r 的变化曲线。图中可见 $v_r\beta T_c$ 随 T_r 的变化仅存在一个极大值点。

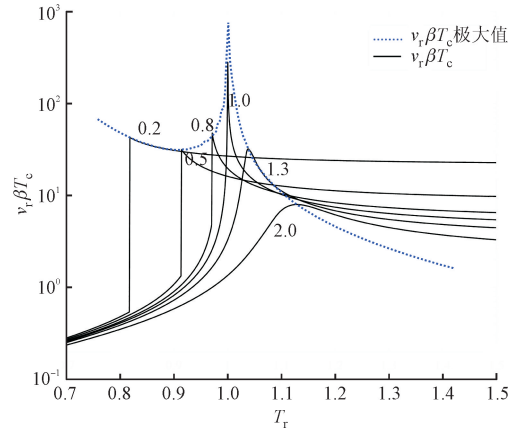


图6 $p_r=0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.3, 2.0$ 时 $v_r\beta T_c$ 随 T_r 的变化及极大值线

Fig. 6 Variation of $v_r\beta T_c$ with T_r at $p_r=0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.3, 2.0$ and the locus of its maximum values

进一步改变 T_r 范围,考察等压膨胀参数在不同相对温度下随相对压力 p_r 的变化,如图7所示,图中蓝色与红色线分别代表极大值线与极小值线,二者相交于E和F点。从图中可看出,在等温过程中, $v_r\beta T_c$ 仍存在一个极大值点与一个极小值点,所界定

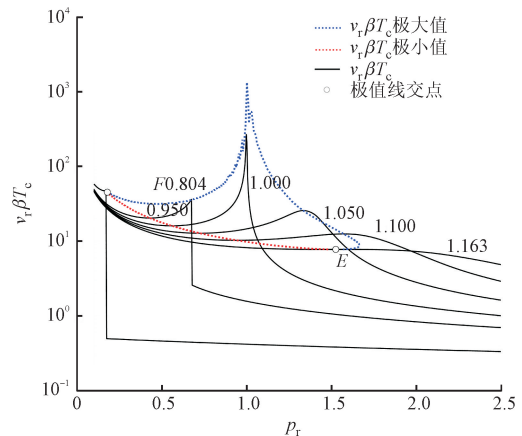


图7 $T_r=0.804, 0.950, 1.000, 1.050, 1.100, 1.163$ 时 $v_r\beta T_c$ 随 p_r 的变化及极值环线

Fig. 7 Variation of $v_r\beta T_c$ with p_r at $T_r=0.804, 0.950, 1.000, 1.050, 1.100, 1.163$ and the locus of its maximum values

的异常区域同时覆盖亚临界区和超临界区。值得注意的是, $v_r\beta T_c$ 在越过极大值点后数值急剧下降并趋近于 0。这一行为表明, 类气态与类液态的概念同样适用于超临界水这类极性流体。与等压条件下 $c_p/(RT_r)$ 的变化行为类似, 两条极值线相交于两个交点, 其中左侧交点位于 $T_r = 0.804$ 的曲线上, 右侧交点位于 $T_r = 1.163$ 的曲线上。

在等温与等压条件下对等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 变化进行分析的基础上, 绘制了等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 随 T_r 和 p_r 变化的三维云图, 如图 8 所示。云图在临界点附近表现出剧烈波动, 这种波动反映了超临界水在物性上从液态到气态过渡时的复杂行为。在高温高压条件下, 等压膨胀参数较大, 但随着压力的进一步增大, 反而趋于平稳或减小, 且在异常区域内该参数对温度或压力的微小扰动极其敏感。

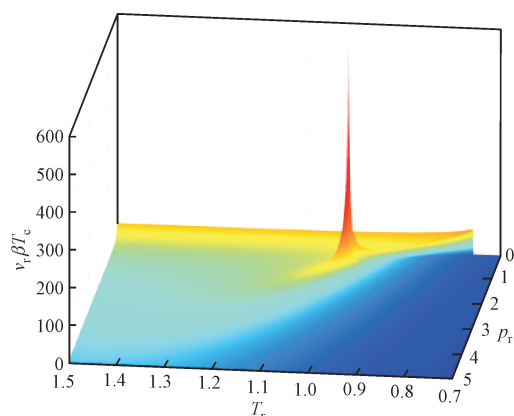


图 8 在 p_r - T_r 下的 $v_r\beta T_c$ 云图

Fig. 8 Contour plot of $v_r\beta T_c$ over the p_r versus T_r domain

将图 7 所示的云图数据绘制于 p_r - T_r 坐标系中, 结果如图 9 所示。该图反映了等温与等压过程中 $v_r\beta T_c$ 的极值线, 即对应吉布斯自由能三阶导数为 0 的方程所确定的曲线。对于水这两条极值线在亚临界区域内仍与气液平衡线相重合。从图 9 中可观察到, $(v_r\beta T_c)_T$ 依然形成一个闭合环线, 且该极值环线与 $(v_r\beta T_c)_p$ 极值线在亚临界区均与气液线重合。这一现象与等压比热参数中所观察到的行为一致, 值得进一步深入研究。

对于等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$, 在等温条件下其极值环线 $(v_r\beta T_c)_T$ 的范围远小于等压条件下的极值线 $(v_r\beta T_c)_p$, 表明超临界水的等压膨胀参数在力效应范围内的变化远小于热效应范围。与等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 类似, 为尽可能避免该参数处于不稳定状态, 应在力效应范围之外, 即 $(v_r\beta T_c)_T$ 极值环线以

外的区域设计超临界水的工况路径, 从而减小该参数的力效应对设备运行的影响。

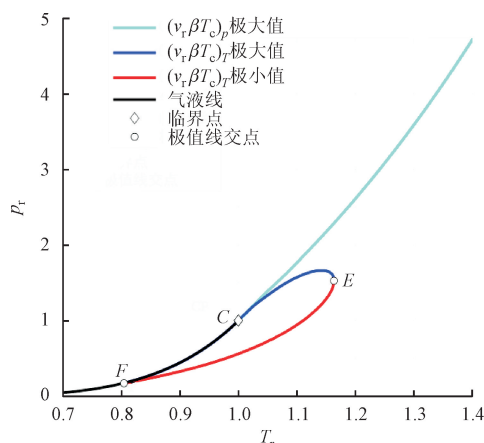


图 9 等压膨胀参数 $v_r\beta T_c$ 极值线图像

Fig. 9 Plot of extremal value lines for the isothermal expansion parameter $v_r\beta T_c$

2.1.3 热压缩特性

对等温压缩参数 $v_r\kappa p_c$ 进行分析。选取不同相对压力 p_r , 绘制得到该参数的极值环线如图 10 所示。从图中可看出, 所有曲线在亚临界区与超临界区内均呈现一个极大值点与一个极小值点。

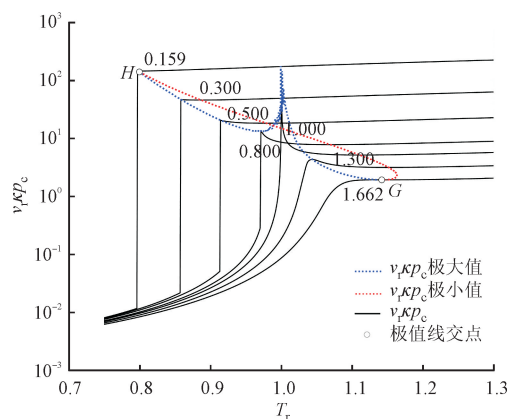


图 10 $p_r = 0.159, 0.300, 0.500, 0.800, 1.000, 1.300, 1.662$ 时 $v_r\kappa p_c$ 随 T_r 的变化曲线

Fig. 10 Variation of $v_r\kappa p_c$ with T_r at $p_r = 0.159, 0.300, 0.500, 0.800, 1.000, 1.300, 1.662$ and the locus of its maximum values

绘制等温条件下等温压缩参数 $v_r\kappa p_c$ 的图像。选取不同相对温度 T_r , 得到该参数在等温条件下的极值环线, 如图 11 所示。从图中可看出, 在等温过程中, $v_r\kappa p_c$ 随 p_r 的变化仍表现出一个极大值点和一个极小值点。

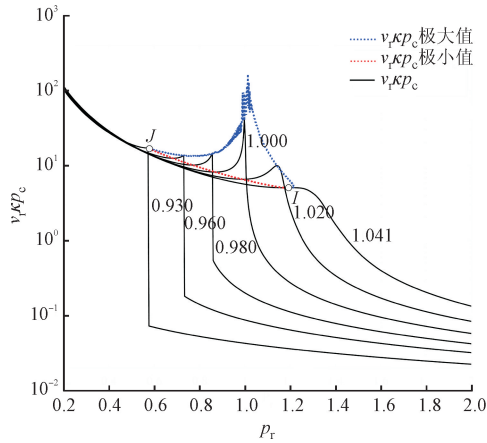


图 11 $T_r = 0.930, 0.960, 0.980, 1.000, 1.020, 1.041$ 时 $v_r \kappa p_c$ 随 p_r 的变化及极值环线

Fig. 11 Variation of $v_r \kappa p_c$ with p_r at $T_r = 0.930, 0.960, 0.980, 1.000, 1.020, 1.041$ and the locus of its maximum values

在设定的相对温度范围和相对压力范围内,绘制等温压缩参数 $v_r \kappa p_c$ 随 T_r 和 p_r 变化的三维云图,如图 12 所示。在高温高压区,水的压缩性逐渐减小,水的体积对压力变化的敏感度降低,云图中高压区域等温压缩系数值较低,验证了在以上条件下,水的压缩性几乎不受微小压力变化的影响,与前两个参数云图相比,三者都在临界点附近区域发生波动,但等温压缩系数波动幅度明显偏小,更多地描述了水的压缩性行为,反映了超临界水的力效应。

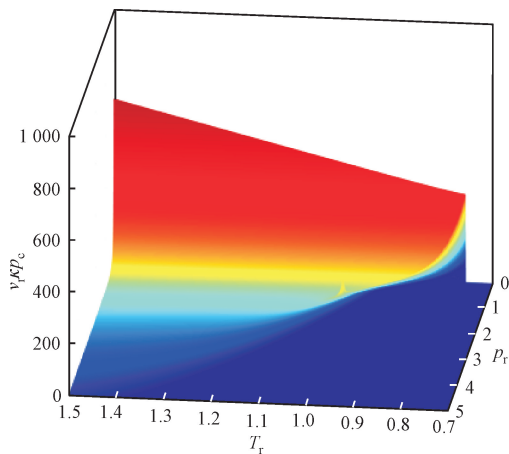


图 12 在 p_r - T_r 下的 $v_r \kappa p_c$ 云图

Fig. 12 Contour plot of $v_r \kappa p_c$ over the p_r versus T_r domain

将图 12 所示的云图数据绘制于 p_r - T_r 坐标系中,结果如图 13 所示。图中显示了 $v_r \kappa p_c$ 在等温与等

压条件下的极值线,即对应吉布斯自由能三阶导数为零的方程所确定的曲线。对于水而言,等温压缩参数 $v_r \kappa p_c$ 仍存在两个极值环线,且其热效应范围大于力效应范围,与前述参数行为一致。

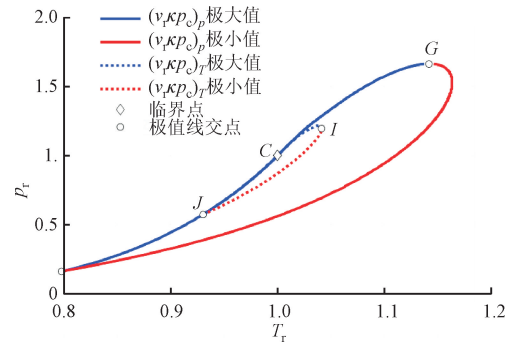


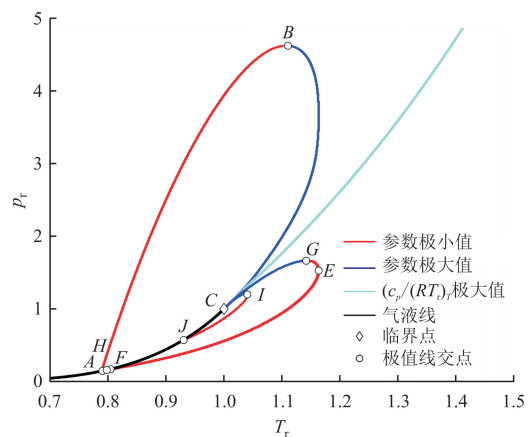
图 13 等温压缩参数 $v_r \kappa p_c$ 极值线

Fig. 13 Plot of extremal value lines for the isothermal compressibility parameter $v_r \kappa p_c$

对于等温压缩参数 $v_r \kappa p_c$,可观察到其存在两个极值环线,且 $(v_r \kappa p_c)_T$ 极值环线范围远小于其余两个参数的环线范围,甚至小于 $(v_r \kappa p_c)_p$ 的极值环线。这一现象表明,水的等温压缩参数的力效应范围远小于热效应范围,从而为同时规避力效应和热效应对设备系统的影响提供了可能。为尽量降低该参数不稳定状态带来的风险,应在热效应范围之外,即在 $(v_r \kappa p_c)_p$ 极值环线以外的区域设计超临界水的工况路线,从而同时减小热效应与力效应对设备运行的潜在影响。

2.2 异常区域分析

综合上述对 $c_p/(RT_r)$ 、 $v_r \beta T_c$ 、 $v_r \kappa p_c$ 等参数的分析,在设定的相对温度 T_r 为 0.5 ~ 2.0 和相对压力 p_r 为 0.1 ~ 6,绘制得到水的异常区域相图,如图 14 所示。



(a) p_r - T_r 的关系

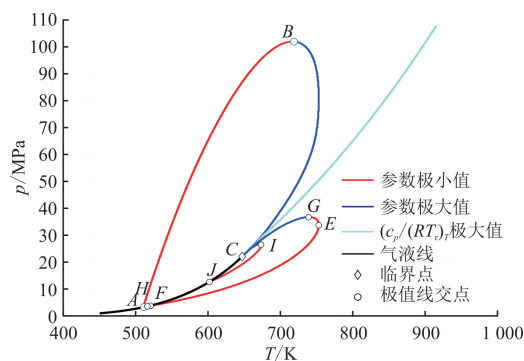
(b) p - T 的关系

图 14 水的异常区域综合相图

Fig. 14 Comprehensive phase diagram of water with anomalous region

图 14 中极值线交点 $A \sim J$ 在 p_r - T_r 和 p - T 坐标系下的坐标值分别列于表 1 与表 2 中。

表 1 图 14(a) 各极值线交点坐标值

Table 1 Figure 14(a) coordinates of the intersection points for each extremum line

交点标号	T_r	p_r
A	0.790	0.147
B	1.110	4.622
E	1.163	1.527
F	0.804	0.169
G	1.142	1.663
H	0.798	0.159
I	1.040	1.198
J	0.930	0.570

表 2 图 14(b) 各极值线交点坐标值

Table 2 Figure 14(b) coordinates of the intersection points for each extremum line

交点标号	T/K	p/MPa
A	511.33	3.25
B	718.54	101.99
E	752.86	33.69
F	520.40	3.73
G	738.94	36.68
H	516.19	3.51
I	673.21	26.44
J	601.98	12.58

需要注意的是,本文通过对水的热力学参数(如等压比热、等温压缩率和等压膨胀系数)进行数值求导和插值分析,得到了相关的极值线和云图。在此过程中,注意到以下几个误差来源和不确定性因素:①热力学量对 T 、 p 的偏导误差。由于热力学量(如比热、膨胀系数等)是通过温度对压力和压力的偏导数

计算得到的,因此数值微分方法可能会引入误差,特别是在临界区附近,温度和压力的变化较为剧烈,可能导致计算的不稳定性。②插值精度误差。本文使用 REFPROP 10.0 版本的热力学数据进行插值,插值方法选择了立方插值,能够较为平滑地拟合数据。然而,在临界点和超临界区边界,热力学量的变化较为剧烈,插值精度可能会受到一定影响。为了量化误差,通过改变数值微分的步长、调整插值方法分析了误差对极值线的影响。结果表明,计算误差在临界区附近最大,但对于超临界区域的相图变化影响较小,误差范围通常在 5% 以内。

从图 13 中对 $c_p/(RT_r)$ 、 $v_r\beta T_c$ 、 $v_r\kappa p_c$ 等参数的分析结果显示, $c_p/(RT_r)$ 的等压极值线环绕范围较小,而等温极值线延伸范围更大,表明水在等温升压过程中对压力变化的敏感性(力效应)显著大于等压升温过程中对温度变化的敏感性(热效应)。这一发现在工程实践中具有重要意义:为规避物性突变带来的不稳定影响,应优先避开等温极值线所覆盖的区域,尤其在高压区段需格外注意。此外,不同参数的极值线在亚临界区内与气液平衡线存在一定重合。例如, $(c_p/(RT_r))_T$ 极值线在临界点以下与气液线几乎完全重合,说明在接近气液平衡状态时,水的比热变化与相变行为密切相关。同时, $v_r\beta T_c$ 与 $v_r\kappa p_c$ 的极值线在高 p_r 区域呈现互补分布,反映出体积膨胀特性与压缩特性之间的耦合关系。

实际上 $(c_p/(RT_r))_T$ 对应的极小值线和环线都是存在的,为了进一步展开研究,本文对 $(c_p/(RT_r))_T$ 极值线进行了补充,绘制完整相图,如图 15 所示。由于 REFPROP10.0 中没有固体参数数据且压力数据存在上限,造成图 15 中极小值线的断裂,在此说明。本文调用固溶线数据,并确定最大压力 $p = 1000$ MPa,设置相对温度 T_r 范围为 $0.422 \sim 4.000$,相对压力 p_r 范围为 $0.001 \sim 90.6$,绘制水的 $(c_p/(RT_r))_T$ 极值线图像,蓝线为极大值线,红线为极小值线,两者相交于 Dwij 点^[28]。

图 15 展示了水的完整异常区域相图,其中标出了 3 种不同区域:①类液态区域(SCLL)。在此区域,水分子通过氢键网络相互连接,表现出较高的密度和较强的内聚力。热力学参数(如比定压热容 c_p)在此区域达到峰值,表明水的分子结构较为紧密,物理性质发生较为剧烈的变化。②类气态区域(SCGL)。该区域的水分子之间的氢键网络逐渐解开,分子间相互作用力较弱,水表现出较强的扩散性和较低的密度。 c_p 在该区域呈现平稳变化,表明物理性质相对稳定。③类固态区域(SCSL)。在此区

域,水分子的相互作用更为强烈,分子可能形成具有较强结构性的团簇或类固态状态。 c_p 在此区域较低,物质的热力学性质变化较小,且分子结构特征显示出类似固态的行为。此外,图 15 中还标出了 c_p 在不同区域的峰值分布范围,进一步揭示了在类液态区域的热力学不稳定性与相变行为。

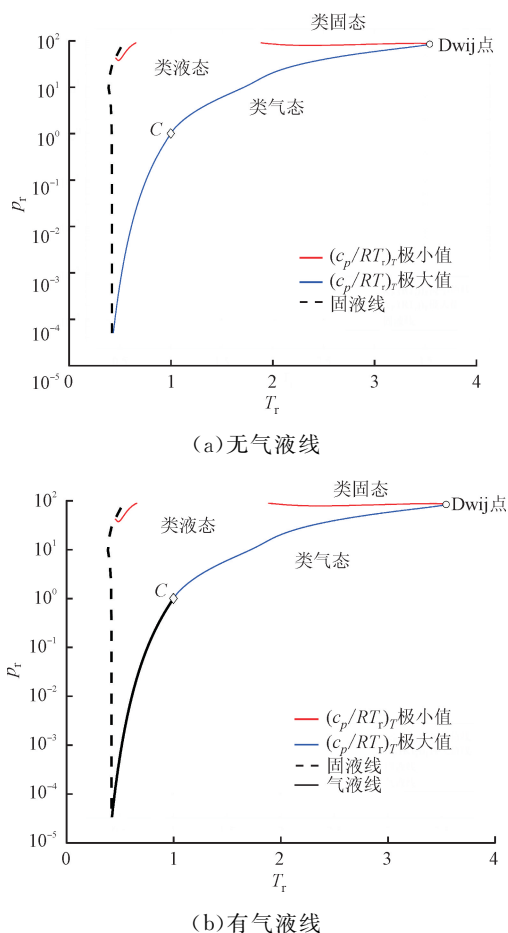


图 15 水的 $(c_p/(RT_r))_T$ 极值线图像

Fig. 15 Plot of extremal value lines of $c_p/(RT_r)$ for water

若从流体分子的排列结构角度考虑,依据极值线是同一流体中不同分子排列结构之间的分界线这一观点,可以推测: $(c_p/(RT_r))_T$ 极值线作为温压范围内最具广泛性的极值线,其以外的区域中流体的分子排列结构可能始终保持单一状态,不再随温度与压力的变化而发生结构性转变。基于这一推论,可进一步提出:气态与液态实际是在体系能量降低(如温度或压力下降)的条件下,从该统一状态中分化而来的两种相态,而这一状态则应兼具气态与液态分子排列结构的共同特征。本文推测该共同特征可能主要源于分子间作用力(包括色散力、取向力与诱导力),这意味着,该状态应完全由分子间作用力所维持。

综合以上分析,结合 Prasad 等^[28] 将该区域流

体相态划分成类气态、类液态、类固态的工作,得到包含 $(c_p/(RT_r))_T$ 极值环线的水的完整异常区域相图及各相态的区域分布图,如图 16 所示。根据 Prasad 的定义,超临界类固态区是超临界流体的一种特殊状态,在该区域流体的密度和比热等性质变化较为剧烈,表明流体可能存在结构性转变的可能性,但并不意味着其实际进入固态状态。需要强调的是,由于实验手段的局限性,该区域的精确划定仍然面临挑战,且当前的热力学模型无法完全揭示该区域的微观结构。该异常区域相图对超临界水气化制氢等工程过程的工况设计具有直接指导意义:若气化反应在异常区域内进行,流体的密度和比热等物性参数易受微小扰动而发生剧烈变化,可能导致反应速率波动和设备热应力集中,危及系统稳定性。因此,建议将水的气化温度控制在 750 K(约 477℃)以上,并在需实现超临界水与氢气分离的条件下,将操作压力提升至 40 MPa 以上,以使水处于类液态区域之外,从而显著降低物性突变对设备及过程稳定性的不利影响。

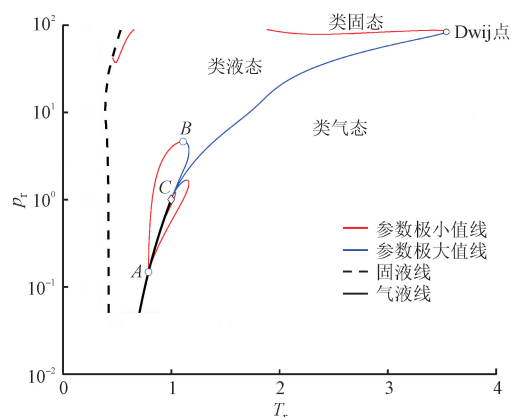


图 16 水的完整异常区域相图

Fig. 16 Complete phase diagram of water highlighting the anomalous region

2.3 工程应用建议

如图 15 所示,在相对高温高压区域($T > 750$ K, $p > 40$ MPa),流体处于类液态区。该区域流体的密度较高,溶解能力强,同时兼具良好的传质特性,非常有利于生物质原料的溶解和气化反应的进行。此外,该区域物性参数变化平缓,系统对微小的温度和压力扰动不敏感,有利于维持反应器内流场、温度场及反应速率的稳定,是理想的反应器运行区域。超临界水制氢时应极力避免在极值线(尤其是 $(c_p/(RT_r))_T$ 环线)所包围的区域内以及各极值线交叉点(如图 14 中点 B、E、G、I 等)附近运行。这

些区域是物性剧烈变化的高风险异常区域,流体的比热容、膨胀系数、压缩系数等会对操作参数的微小变化产生非线性、非单调的剧烈响应,极易引发以下问题:①反应器局部吸/放热速率失衡产生的巨大热应力。②密度和膨胀系数的剧烈变化引起的流动振荡、振动甚至水锤现象。③物性的高度非线性导致的操作参数失控。典型的亚临界/近临界气化工况(如 400~650 °C, 20~30 MPa)与此高风险区域有较大重叠,是造成前文提及现有技术中腐蚀加剧、反应器堵塞的深层热力学原因。

为解决以上问题,兼顾反应效率与系统稳定性,应当优先选择更高温、高压环境,将气化反应温度控制在 750 K (477 °C) 以上,压力提升至 40 MPa 以上。此工况点位于 $(c_p/(RT_r))_T$ 极值环线右侧的类液态区,物性稳定,反应环境优良。但是,如果后续工艺需要将产物氢气与超临界水进行分离,这种环境同样适用,在高压下超临界水密度增大,与氢气之间的物性差异更为显著,可有效降低分离难度,提高分离效率。

尽管本文研究的热力学异常区域相图主要以水为研究对象,但所采用的基于吉布斯自由能三阶导数 0 点的理论模型同样适用于其他极性流体。像氨、甲醇等具有类似分子结构的极性流体,可能在临界点附近表现出类似的物理性质变化。因此,本文方法有望推广到这些流体的热力学分析中,帮助揭示其在超临界区域的异常行为。此外,未来的研究可以通过实验或分子模拟进一步验证该方法在其他流体系统中的适用性,为更多工业应用提供理论支持。

综上所述,本文绘制的异常区域相图不仅具有理论意义,更能为工程实践提供直接、量化的设计依据。通过将操作环境明确设定在类液态稳定区并远离高风险异常区域,可从源头上规避物性突变带来的诸多工程挑战,显著提升超临界水气化制氢技术的经济性与可靠性。

3 结 论

(1)在理论层面。水的异常区域共包含 6 条极值环线,分别对应于参数 $c_p/(RT_r)$ 、 $v_r\beta T_c$ 和 $v_r\kappa p_c$ 。分别随温度 T 和压力 p 变化的极值行为。这些环线在亚临界区内与气液平衡线相重合,所有参数在临界点附近变化最为剧烈。由于 $(c_p/(RT_r))_T$ 和 $(v_r\beta T_c)_p$ 极值线重合,以及 $(v_r\beta T_c)_T$ 与 $(v_r\kappa p_c)_p$ 极值线重合,因此异常区域相图中实际呈现出 4 条环线,其中 $(c_p/(RT_r))_T$ 和 $(v_r\beta T_c)_p$ 极值线所覆盖的范围最广,远超其余环线。对超临界水下 3 类参数的

极值环线统计表明:等压比热参数 $c_p/(RT_r)$ 在等温过程(力效应)中影响范围更广,而 $v_r\beta T_c$ 和 $v_r\kappa p_c$ 在等压过程(热效应)中变化范围更大。这意味着在对超临界水工况进行微调时,沿等温路径改变压力更易引发比热相关的剧烈响应,而沿等压路径升温则更容易导致体积膨胀或压缩性发生突变,因此对流程中的温度控制提出更高要求。

(2)在工程层面。超临界水气化的典型工况(400~650 °C、20~40 MPa)与水的异常区域存在较大重叠,在该区域内物性对扰动极为敏感,密度、比热与压缩性会出现显著耦合变化。为抑制物性耦合突变、提升过程稳定性,建议将气化温度提高至 750 K (约 477 °C) 以上。若需实现超临界水与氢的高效分离,则需将压力升至 40 MPa 以上,使水越过 $(c_p/(RT_r))_T$ 极值线进入类液态区域,从而增大二者物性差异,降低分离难度。

参考文献:

- [1] 徐硕, 余碧莹. 中国氢能技术发展现状与未来展望 [J]. 北京理工大学学报(社会科学版), 2021, 23(6): 1-12.
Xu Shuo, Yu Biying. Current development and prospect of hydrogen energy technology in China [J]. Journal of Beijing Institute of Technology (Social Sciences Edition), 2021, 23(6): 1-12.
- [2] 郭烈锦, 吕友军, 金辉. 太阳能聚焦供热的生物质超临界水气化制氢技术经济性分析 [C]//2013 年年会暨工业气体供应技术论坛论文集(上海)会议论文集. 2014: 49-53.
- [3] Wang Guoxiang, Almara L M, Prasad V. Thermodynamic analysis of anomalous region, critical point, and transition from subcritical to supercritical states: application to van der Waals and five real fluids [J]. Physics of Fluids, 2024, 36(2): 026105.
- [4] 马栋梁, 周涛, 冯祥, 等. 超临界水临界区域判定方法研究 [J]. 化学通报, 2019, 82(2): 151-157.
Ma Dongliang, Zhou Tao, Feng Xiang, et al. Study on critical region determination method of supercritical water [J]. Chemistry, 2019, 82(2): 151-157.
- [5] 王艳, 徐进良, 李文, 等. 超临界 Lennard-Jones 流体结构特性分子动力学研究 [J]. 物理学报, 2020, 69(7): 070201.
Wang Yan, Xu Jinliang, Li Wen, et al. Molecular dynamics study on structural characteristics of Lennard-Jones supercritical fluids [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(7): 070201.

- [6] Mao Shang, Zhou Tao, Wei Dong, et al. Heat transfer characteristics of supercritical water in channels: a systematic literature review of 20 years of research [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 197: 117403.
- [7] Hu Zhanchao, Zhang Xinrong. Piston effect induced by cross-boundary mass diffusion in a binary fluid mixture near its liquid-vapor critical point [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 140: 691-704.
- [8] Marrone P A, Hong G T. Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 51(2): 83-103.
- [9] Marrone P A, Cantwell S D, Dalton D W. SCWO system designs for waste treatment: application to chemical weapons destruction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(24): 9030-9039.
- [10] Yanik J, Ebale S, Kruse A, et al. Biomass gasification in supercritical water: II effect of catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(17): 4520-4526.
- [11] Yanik J, Ebale S, Kruse A, et al. Biomass gasification in supercritical water: part I effect of the nature of biomass [J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2410-2415.
- [12] Yong T L K, Matsumura Y. Reaction kinetics of the lignin conversion in supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(37): 11975-11988.
- [13] Azadi P, Farnood R. Review of heterogeneous catalysts for sub-and supercritical water gasification of biomass and wastes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 9529-9541.
- [14] Pinkard B R, Gorman D J, Tiwari K, et al. Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors [J]. *Heliyon*, 2019, 5(2): e01269.
- [15] Toledano A, Serrano L, Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, 87(11): 1593-1599.
- [16] Antal M J Jr, Allen S G, Schulman D, et al. Biomass gasification in supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(11): 4040-4053.
- [17] Kritzer P. Die Korrosion der nickel-basis-legierung 625 unter hydrothermalen bedingungen: einfluß der parameter temperatur, druck, pH-wert und anwesenheit von sauerstoff sowie der anionen chlorid, sulfat, nitrat und phosphat auf das korrosionsverhalten [D]. Heidelberg, Germany: Heidelberg University, 1998.
- [18] Lu Libo, Liu Shi, Fang Zijian, et al. Mechanism of salt deposition, nucleation and separation in the supercritical water gasification of black liquor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 506: 159914.
- [19] Li Xinyang, Jin Yuliang. Thermodynamic crossovers in supercritical fluids [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2024, 121(18): e2400313121.
- [20] Xu L, Kumar P, Buldyrev S V, et al. Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102(46): 16558-16562.
- [21] Simeoni G G, Bryk T, Gorelli F A, et al. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids [J]. *Nature Physics*, 2010, 6(7): 503-507.
- [22] Banuti D T, Raju M, Ihme M. Between supercritical liquids and gases-Reconciling dynamic and thermodynamic state transitions [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 165: 104895.
- [23] Ha M Y, Yoon T J, Tlusty T, et al. Widom delta of supercritical gas-liquid coexistence [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(7): 1734-1738.
- [24] Yoon T J, Ha M Y, Lee W B, et al. Probabilistic characterization of the Widom delta in supercritical region [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(1): 014502.
- [25] Prasad V, Kakroo K, Banerjee D. Existence of supercritical "liquid-like" state in subcritical region, optimal heat transfer enhancement, and argon as a nonreacting, noncorroding SC heat transfer fluid [J]. *Heat Transfer Research*, 2022, 53(9): 1-27.
- [26] Nishikawa K, Kusano K, Ayusawa Arai A, et al. Density fluctuation of a van der Waals fluid in supercritical state [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(3): 1341-1346.
- [27] Nishikawa K, Arai A A, Morita Ta. Density fluctuation of supercritical fluids obtained from small-angle X-ray scattering experiment and thermodynamic calculation [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 30(3): 249-257.
- [28] Prasad V, Wang Guoxiang, Haque R S, et al. New phase diagrams with anomalous region, supercritical solid-like state, liquid phase boundary, and Dwig point [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2025, 224: 106644.

(编辑 杜秀杰)