

农林业固废超临界水热化学制氢进展 ——反应系统及应用

郭烈锦, 黄勇, 王乐, 葛晖, 杜明明, 刘兆峥, 陈渝楠
(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 超临界水热化学制氢技术能够将农林业固废中的生物质有机成分转化成氢能, 是一种高效、经济和清洁的农林业固废资源化利用技术。本文主要从反应系统的角度出发, 对超临界水热化学制氢技术进行了深入的分析。对不同反应系统的研究表明, 间歇式反应器便于实现反应温度、压力以及反应时间的控制, 但因难以扩大生产规模而无法实现热回收而不适合工业化推广; 连续式反应系统具有反应性能好、经济效益高等优点, 是农林废弃物超临界水热化学制氢技术从实验室走向工业化应用的必由之路。对于连续式系统, 反应器材质以耐高温、耐高压和耐腐蚀的哈氏合金或铬镍铁合金为主; 系统压力输送采用恒流泵和背压阀相结合的设计控制系统内部压力; 超临界水的加热采用带嵌入式热电偶的接触式电阻加热方式可以实现系统快速和可控地升温; 反应物料直接输送进热态超临界水中可以显著减少焦炭焦油的生成。对于不同的农林业固废, 超临界水热化学制氢技术均能实现生物质向氢能的转化, 但反应规律存在很大差异性, 其中木质纤维素生物质废弃物的纤维素含量越高反应越容易进行, 而禽畜粪便废弃物还要考虑重金属等污染物的转化问题。未来研究重点方向为: 反应器的防腐蚀问题, 反应器堵塞和盐沉积问题, 系统在线排渣问题, 针对工业化系统的建模设计、经济核算以及与其他系统耦合的问题。

关键词: 农林业固废; 超临界水; 热化学; 制氢; 反应系统

中图分类号: TK421.4 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202302001 **文章编号:** 0253-987X(2023)02-0001-11

Review of Thermochemical Conversion of Agriculture and Forestry Waste for Hydrogen Production in Supercritical Water —Reaction Systems and Applications

GUO Liejin, HUANG Yong, WANG Le, GE Hui, DU Mingming,
LIU Zhaozheng, CHEN Yunan

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

Abstract: Supercritical hydrothermal chemical hydrogen production technology converts biomass organic components in agroforestry solid waste into hydrogen energy. It is an efficient, economical and clean way to make use of energy in agroforestry solid waste. This paper carries out an in-depth analysis on this technology mainly from the perspective of reaction systems. According to studies on various types of reaction systems, it is concluded that it is easy to implement control over reaction temperature, reaction pressure, and reaction time with batch reactor. However, con-

收稿日期: 2022-08-31。 作者简介: 郭烈锦(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51888103)。

网络出版时间: 2022-10-11 网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20221011.0900.002.html>

sidering the difficulty in scaling up the production and recovering the thermal energy, it is not practical to use this type of reactor in industrial applications. Boasting advantages of good reaction performance and high economic benefits, continuous reaction system is the only way to usher supercritical hydrothermal chemical hydrogen production with agroforestry solid waste from laboratory to industrial applications. The reactor in continuous reaction systems is mainly made of Hastelloy or Inconel alloy resistant to high temperature, high pressure and corrosion. The combination of constant current pumps and back pressure valve is used for internal pressure control of the system. Contact resistive heating with embedded thermocouples is adopted for heating of supercritical water to achieve a rapid and controllable temperature rise of the system. The formation of coke tar is significantly reduced as the reaction material is sent into the hot supercritical water directly. Supercritical hydrothermal chemical hydrogen production technology enables conversion of biomass in various agroforestry solid wastes into hydrogen, but with significant difference in reaction characteristics depending on the waste type. For lignocellulose biomass waste, high cellulose content is favorable to reaction process. As to livestock manure waste, the conversion of pollutants such as heavy metals must be considered. Further studies on this topic will focus on corrosion prevention of reactor, blockage and salt deposition in reactor, online slag removal of reaction system, and modeling design, economic balance and coupling to other systems in industrial architecture.

Keywords: agroforestry solid waste; supercritical water; thermochemistry; hydrogen production; reaction systems

目前,化石能源仍然占据着世界一次能源消费的主导地位。2020 年,全球能源消费结构中主要化石能源石油、煤炭和天然气的消费占比分别为 31.2%、27.2%和 24.7%,三者总占比高达 83.1%^[1]。然而,化石能源的不可再生性使得以化石能源为主的能源结构必然会面临能源枯竭的危机。同时,化石能源的大量使用也引发了严重的生态环境危机。化石能源在我国的能源消费结构占据绝对地位,且因为富煤、贫油、少气的化石能源储量结构,使得燃煤发电长期成为我国社会能源供给体系的主体,传统燃煤发电的大规模应用给生态环境带来了严重的大气污染、水污染等问题。在这种背景,可再生清洁能源的研发成为国内外的研究重点。

氢能是一种备受关注的二次能源,因氢燃烧的产物只有水,被誉为 21 世纪最清洁的能源。同时,氢的发热量高于所有的化石燃料、化工燃料和生物燃料,是一种具有高能量密度的能源载体。但是,氢在地球上主要以化合物的形式存在,氢能需要通过一次能源转化制备得到。目前,现有的制氢技术及其不足主要有:①电解水制氢技术,其不足是电能消耗大,生产成本过高;②光解水制氢技术,目前工业规模的光解水制氢系统仍处于摸索阶段;③化石燃料、生物质等有机物热解重整制氢技术,原料需进行

干燥预处理,能耗高;④微生物甲烷化制氢技术,其不足是反应速度慢,转化效率低^[2]。

生物质是地球上最丰富的可再生资源之一,农林业固废富含纤维素、半纤维素和木质素等生物质有机物,是生产可持续能源的潜在原料。在我国能源紧缺、减碳、减排的背景下,将农林业固废进行大规模能源化利用,不仅能够解决农林固废的处理问题,还能够缓解对化石能源的依赖,改善国家能源结构^[3-5]。超临界水热化学制氢技术利用了超临界水的特殊物理化学性质,实现生物质固废中生物质有机成分的气化降解,最终得到富含氢气的混合气,实现了生物质向氢能的转化。与前文描述的常规制氢方法相比,超临界水热化学制氢技术避免了物料干燥耗能的过程,同时还具有反应效率高、氢气选择性好等优点,被认为是众多生物质转化制氢方法中最具潜力的一种^[5-6]。

超临界水气化系统是实现农林业固废超临界水热化学制氢的物质基础。目前,国内外学者基于实验室规模研发了一系列不同类型的超临界水气化系统。本文主要从超临界水气化反应系统的角度出发,对不同类型系统的特性进行了分析,并针对连续式超临界水气化系统在反应器设计、材质选择、压力输送设计等方面内容进行了介绍。另一方面,本文

比较归纳了不同农林业固废在不同系统中的实验研究结果。最后,探讨了超临界水反应系统向工业化方向扩展存在的挑战和发展方向。

1 超临界水反应系统

由于超临界水高温高压等特性,超临界水反应系统的设计主要需要遵循高温高压反应器的设计原则,需要考虑压力、温度、传热、化学反应等问题。目前,超临界水反应系统主要可以归纳为间歇式反应系统和连续式反应系统。

1.1 间歇式反应系统

间歇式反应系统是围绕间歇式反应器搭建的可以批量实验的超临界水反应系统,能够精确控制反应的持续时间、温度、压力等条件,实现气化反应达到平衡、增大气体产率,适用于探究反应规律和反应机理。间歇式反应器按反应器的材质主要包括石英管反应器和金属釜式反应器。

1.1.1 石英管反应器

石英管反应器是采用石英材质的微型反应器,具有体积小、参数取值范围宽、升温速率快的优点。Potic 等^[7-8]采用石英管作为反应容器,将石英管置于高温中迅速加热至反应温度。该石英管内径为 2 mm、外径为 4 mm、长度为 150 mm,可承受 900 °C 高温与 60 MPa 高压,且具有价格低廉、反应器无催化活性、升温速率快等优点。但是,该反应器体积小、反应产物少,难以进行产物分析。

1.1.2 金属釜式反应器

金属釜式反应器通常采用 314 不锈钢、316 不锈钢或耐高温高压能力更强的航空金属 Inconel625 等材质。Karimi 等^[9]的实验采用 316L 不锈钢制成的容积为 130 mL 的间歇式反应器,在反应器中插入 K 型热电偶测温,用偏差为 ± 5 °C 的 PID 控制器维持反应温度,该实验温度为 350~400 °C,压力保持在 23.8~24.2 MPa。该反应器使用 1 000 W 电炉加热,升温速率为 10~12 K/min,升温速率较低导致反应器升温时间过长,在低温区停留过久将会增加焦炭等难气化副产物的生成^[10]。

为进一步提高升温速率、降低副产物产率,西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室使用 Inconel625 合金材料制成间歇式反应器系统,该系统具有 6 个相互独立的反应器,单个反应器流程如图 1 所示^[11]。每个批次可以同时进行 6 组反应,每个反应器容积为 10 mL,设计参数为 800 °C 和 30 MPa,采用电加热,可实现 70 °C/min 的高加热速率。

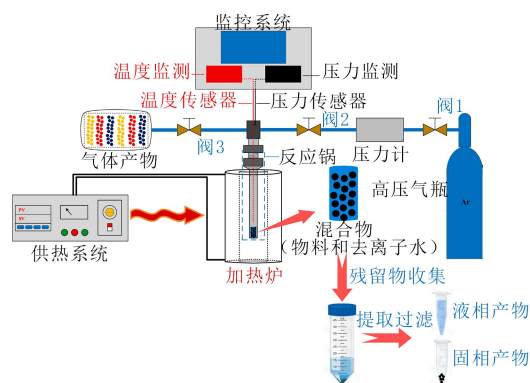


图1 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室高通量间歇式反应器系统示意^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of the high-throughput batch reactor system^[11]

1.2 连续式反应系统

尽管间歇式反应器可以控制反应温度、压力以及反应时间,使反应达到平衡以提高气体产率,但由于其难以扩大生产规模、无法实现热回收等问题^[2],无法实现工业化的推广。因此,研究人员提出了超临界水连续式反应系统,连续系统通过加压泵将物料(通常以浆料或液体的形式)持续向系统输送,实现系统的持续运行。连续式反应器具有反应时间短、产物量大的优点,适用于扩大生产规模,是实现工业化应用的一种可行扩展方式^[12]。目前,连续式反应系统按反应器分类可分为管式反应器和流化床反应器,除反应器类型不同外,在反应器的材质选择、压力输送设计、加热方式设计和反应物与预热水混合方式设计也存在差异性。

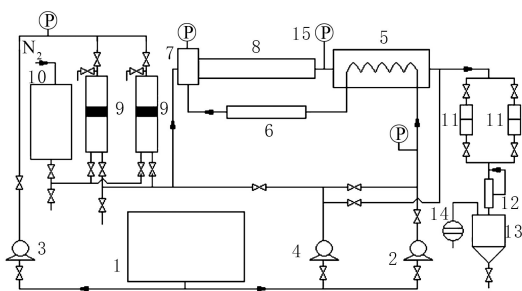
1.2.1 管式反应器

管式反应器研究开展的较早,Goodwin 等^[13-14]使用 316L 不锈钢制成外径为 1.6 mm、内径为 508 μ m 的连续式反应器,进料速率为 0.15~2 mL/min,温度由安装在反应器顶部和底部的两个 375 W 平板陶瓷加热器维持。在反应器底部加热块的中心嵌入 J 型热电偶,采用 PID 控制器控制反应器温度。该连续式反应器内径小,难以提升进料流量,同时无法测量流体温度,难以精确控制反应条件。

Kruse 等^[15-16]使用 Inconel625 合金制成容积为 1 L 的反应器,设计压力和温度分别为 50 MPa 和 500 °C。该管式反应器由一个 500 mm 长的水平管(外径 15.4 mm,内径 8 mm)组成,在管道内设有一个可移动的热电偶以记录温度分布,其他热电偶固定在反应管外,用于温度控制。Castello 等^[17]采用

1. 4571/316Ti 不锈钢管制成长度 320 mm、内径 8.2 mm 的反应器。反应器被放置在一个由陶瓷外壳组成的加热器内,加热器有 4 个 500 W 的电阻,能够将流体温度提高到 400 °C,采用 K 型热电偶测量管内温度。Adar 等^[18]采用 SS316 不锈钢制造的管式反应器,外径为 0.115 m,高为 0.810 m,内径为 0.070 m,反应器的有效体积约为 3.12 L,使用 1.6~1.8 kW 夹紧型电阻(陶瓷,双层百叶)加热,采用 K 型热电偶放置在反应器的 3 个不同点进行温度控制。

上述反应器均采用反应物与预热水先混合再进入反应器的方法,为保证反应器入口流体能达到目标温度,反应器内物料浓度较低。西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室设计了管式反应器^[19],如图 2 所示。该反应器由外径 17.15 mm、内径 10.85 mm、长 1.24 m 的哈氏 C-276 管构成,通过与预热后的水混合,实现了反应物的快速加热,抑制较低温度下的副反应,提高进料速率。



1—水箱;2—预热水泵;3—进料泵;4—清洗泵;5—冷却器和换热器;6—预热器;7—混合器;8—反应器;9—进料机;
10—贮水槽;11—过滤器;12—背压阀;13—气液分离器;
14—气体流量计;15—压力表。

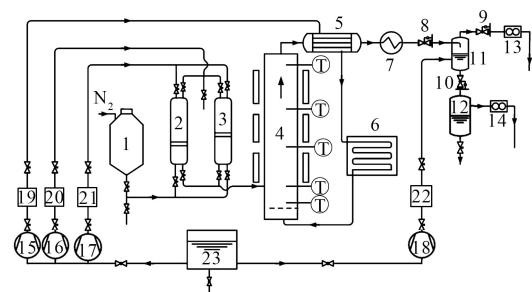
图2 连续管式超临界水热化学制氢实验装置示意图^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of the bench-scale apparatus^[19]

1.2.2 流化床反应器

针对管式反应器难以解决反应器中盐沉积和结焦造成的反应器堵塞问题,一些学者提出了流化床反应器。Matsumura 等^[20]研究了以水为主要流化介质、加入生物质热转化制氢的鼓泡流化床,以生物质浆料作为流化介质的鼓泡流化床和以生物质浆料作为流化介质的快速流化床这 3 种情况,通过计算热效率得出,在热交换器热回收率为 0.75 的条件下,以生物质浆料作为流化介质的鼓泡流化床用于连续热转化制氢更为合适。钟文琪等^[21]发现,通过在流化床上布置螺旋形的毛细石英增加反应面积,可以提高热转化制氢效率。

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室的吕友军等^[22]开发设计了一套新的流化床连续式反应系统,如图 3 所示。该系统设计温度和压力分别为 650 °C 和 30 MPa,采用 316 不锈钢材质的流化床反应器,反应器总长度为 915 mm,通过布置石英砂实现物料的流化态,有效地避免了盐沉积造成的反应器堵塞问题,并实现了反应器流场、温度场的优化,提高了反应器的利用效率。另一方面,为解决超临界水升温所需热量问题,该团队创新性地将太阳能与超临界水热转化系统有机结合在一起,设计了多碟式太阳能聚焦超临界水气化耦合系统^[23]、环形曲面太阳能聚焦超临界水气化耦合系统^[24-25]和多面太阳能聚焦超临界水气化中试示范装置^[26]。



1—原料罐;2,3—进料罐;4—流化床反应器;5—换热器;
6—预热器;7—冷却器;8~10—压力调节阀;11—高压分离器;
12—低压分离器;13,14—湿式气体流量计;15~18—高压计量泵;
19~22—质量流量计;23—水箱。

图3 生物质超临界水热化学制氢流化床系统^[22]

Fig. 3 Schematic diagram of SCW fluidized bed system^[22]

1.2.3 反应系统其他设计

连续式反应系统还需要考虑的设计内容主要包括反应器的材质选择、压力输送设计、加热方式设计和反应物与预热水混合方式设计。

(1)反应器的材质选择。连续式反应器材质的需要综合考虑耐高温、耐高压和耐腐蚀性能。大多数连续式反应器是由哈氏合金 C-276 或铬镍铁合金 625 制造的,这是综合考虑耐腐蚀性能、耐高温性能和经济性的结果。除此之外,钛合金虽然在超临界条件下具有良好的抗腐蚀性能,但钛合金相较于镍合金催化活性下降^[27]。

(2)压力输送设计。超临界水气化系统的压力输送装置除了能够使系统达到并维持临界点以上的压力,还要能够调节流量范围。在系统中,通常采用恒流泵和背压阀对质量流量和系统内部压力进行控制。对于一些简单物料稳定流量工况,也可以使用容积泵进行泵输。高效液相色谱泵(HPLC)具有体

积紧凑、集成控制和可靠性高的优点,经常用于泵送实验室规模的简单液体物料^[28-30]。高效液相色谱泵虽然能精确的实现流量控制,但流量较低,通常在 0.01~10 mL/min 之间,不适合大型反应器,也难以实现浆料的输送^[31]。隔膜泵虽然适用于高固体含量或高黏度原料的浆料加压,但无法实现流量的精确控制^[32]。在实验室规模的 SCWG 反应器中有时使用柱塞泵,虽然柱塞泵的精度不如高效液相色谱泵,也不能处理高固体含量或大颗粒直径的浆料,但它们能够实现更高流速^[33-34]。西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室开发设计的连续式反应系统采用的活塞式进料系统,一端只用常规水泵将水加压至临界压力以上,通过活塞将另一端的复杂物料压入反应器^[22]。

(3)加热方式设计。将水的温度从常温提高到超临界温度以上甚至更高反应温度需要巨大的热量^[35-36],超临界水气化系统中有 3 种常用的加热方法:浸没式加热器、接触式电阻加热器和辐射炉。带有控制系统的高额定功率电炉是一种方便的加热方案^[37-38]。电炉需要精确的控制温度,以防止超过材料的安全温度。接触式电阻加热器包括带式加热器、筒式加热器、加热线圈和加热电缆,通常带有嵌入式热电偶,用于反馈实际温度^[39-41]。浸没式加热是指在流态化槽中对反应器部分进行加热,保证等温条件和良好的传热。浸没式加热器的尺寸和成本导致不能被广泛应用于实验室规模的反应器^[42-43]。西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室开发设计的超临界水气化系统,将气化产物进行部分氧化,产生高温流体,用于提高水的温度,节省了能量输入^[22]。

(4)反应物与预热水混合方式设计。物料和预热水的混合有两种方式,在加热前混合或者向超临界水中混入常温物料,如图 4 所示。预先混合使固

体或黏性原料以乳剂的形式进入反应器,水作为乳化介质输送原料,其缺点在于反应物升温慢,容易形成焦炭和焦油^[28]。向超临界水中注入物料使得物料迅速升温,可以显著减少焦炭焦油的生成,同时为化学动力学研究合理准确的计算停留时间^[44-47]。

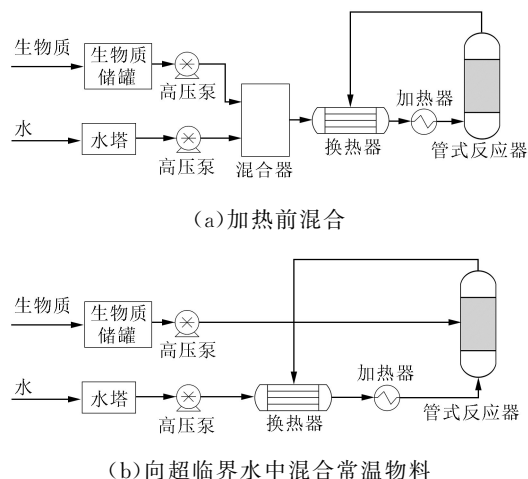


图 4 不同反应物与预热水混合方式连续系统流程^[48]

Fig. 4 Schematic diagram of two mixing strategies^[48]

2 不同类型超临界水气化系统中农林固废的制氢研究

在农林业固废超临界水热化学制氢的研究结果中,由于系统的差异性和农林业固废成分的多样性,气化结果存在很大的差异。表 1 列举汇总了各种农林业废弃物在不同类型超临界水反应系统中的实验结果,包括植物残留(小麦秸秆^[49-51]、玉米秸秆^[52-53]、玉米芯^[52]、甘蔗渣^[54-56]、棉杆^[52]、油菜籽^[50]、花生壳^[57]、土豆残渣^[53]、橘子皮^[56]、香蕉皮^[56]、椰壳^[56]、松果^[58-59]、松木屑^[60]、杨木屑^[61])和禽畜粪便废弃物(鸡粪^[62]、马粪^[63]和猪粪^[64])。

表 1 不同类别农林废弃物超临界水热化学制氢列举

Table 1 List of different agriculture and forestry waste used in supercritical water gasification

废弃物种类	实验条件	催化剂	H ₂ 产率/(mol · kg ⁻¹)	参考文献
小麦秸秆	(1)450~550 ℃;20%~35%(质量分数,后同);40~70 min;23 MPa;间歇式反应器	钨基催化剂,镍基催化剂	2.98~5.10	[49]
	(2)450~650 ℃;20%;26 MPa;间歇式反应器	K ₂ CO ₃ 和镍基催化剂	0.29~3.36	[50]
玉米秸秆	(1)500~800 ℃;1%~9%;1~15 min;石英管反应器		5.1~25.8	[51]
	(2)500 ℃;33.6 MPa;5%;60 min;间歇式反应器		4.1	[52]
	(3)540~600 ℃;1.6~2 min;8%~12%;连续式反应器		9.0	[53]

续表

废弃物种类	实验条件	催化剂	H ₂ 产率/(mol · kg ⁻¹)	参考文献
玉米芯	500 ℃; 28.8 MPa; 5%; 60 min; 间歇式反应器		2.1	[52]
	(1) 600~750 ℃; 6%; 15 min; 23~25 MPa; 间歇式反应器	雷尼镍, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	36.74	[55]
甘蔗渣	(2) 300~500 ℃; 12.5%~50%; 22~25 MPa; 50 min; 间歇式反应器	雷尼镍, 纳米镍	0.7~13.82	[54]
	(3) 400~600 ℃; 10%; 15~45 min; 23~25 MPa; 间歇式反应器	NaOH, K ₂ CO ₃	1.66~4.36	[56]
棉秆	500 ℃; 27.6 MPa; 5%; 60 min; 间歇式反应器		4.0	[52]
油菜籽	450~650 ℃; 20%; 26 MPa; 间歇式反应器	K ₂ CO ₃ , 镍基催化剂	0.72~2.08	[50]
花生壳	400 ℃; 9%; 22~24 MPa; 20 min; 间歇式反应器	7 种均相和 5 种非均相催化剂	2.86~10.78	[57]
土豆残渣	540~600 ℃; 1.6~2 min; 8%~12%; 连续式反应器		9.9	[53]
橘子皮	400~600 ℃; 10%; 15~45 min; 23~25 MPa; 间歇式反应器	NaOH, K ₂ CO ₃	1.64~3.50	[56]
香蕉皮	400~600 ℃; 10%; 15~45 min; 23~25 MPa; 间歇式反应器	NaOH, K ₂ CO ₃	1.53~3.28	[56]
椰壳	400~600 ℃; 10%; 15~45 min; 23~25 MPa; 间歇式反应器	NaOH, K ₂ CO ₃	2.1~4.78	[56]
松果	(1) 450~550 ℃; 10%~25%; 15~60 min; 间歇式反应器	KOH, NaOH, Na ₂ CO ₃	1.44~3.26	[58]
	(2) 500 ℃; 8%; 35 MPa; 0.5 min; 连续式反应器	K ₂ CO ₃	17.0	[59]
松木屑, 杨木屑	400~550 ℃; 水与松木屑的质量比为 3:1 和 7:1; 30 min; 间歇式反应器	KOH, 白云石, 镍基催化剂	0.5~5.55	[60]
	400~600 ℃; 10%; 26~45 MPa; 间歇式反应器	K ₂ CO ₃	13.5~20.3	[61]
鸡粪	500~620 ℃; 9%; 24~25 MPa; 连续式反应器	活性炭	22.30~25.20	[62]
马粪	400~600 ℃; 10%~20%; 15~45 min; 23~25 MPa 间歇式反应器	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KOH	0.27~5.31	[63]
猪粪	500 ℃; 31 MPa; 30~90 min; 间歇式反应器	Pd/AC, Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/AC, AC, NaOH	0.4~0.5	[64]

不管是在间歇式反应系统还是连续式反应系统中,不同类别的农林生物质固废都能在超临界水环境中通过一系列热化学反应将生物质转化成氢气,但由于各自成分组成的差异性,相同反应参数条件下的气化效果表现不同,达到完全气化的温度、物料浓度等反应条件也具有较大差异性。目前,大部分的研究主要在间歇式反应系统中进行,然而连续式反应系统中的气化结果更为优秀。以玉米秸秆为例,在金属釜式反应器中,在温度为 500 ℃、压力为 33.6 MPa、质量分数为 5%、停留时间为 60 min 条件下,氢气产率为 4.1 mol/kg^[52];在连续式反应系统中,玉米秸秆在近似的工况下氢气产率达到了 9.0 mol/kg^[53]。因此,无论是从气化效果还是经济效益等方面考虑,发展连续式反应系统都是农林废

弃物超临界水热化学制氢从实验室研究走向工业化应用的必由之路。

2.1 超临界水气化植物生物质废弃物

不同的农林固废在超临界水气化系统中的反应结果差别很大,针对不同物料需要对超临界水气化参数进行不同的调整。在植物生物质废弃物中,秸秆、玉米秆、木屑等主要由纤维素、半纤维素和木质素组成的生物质又被称为木质纤维素生物质,这类生物质中纤维素、半纤维素和木质素的质量分数分别为 30%~60%、20%~40% 和 15%~25%,它们在植物细胞壁中通过共价键、分子间作用力和范德华力连接,形成一个复杂的网络^[65]。

木材加工产生的废料锯末是一种木质纤维素生物质,其纤维素质量分数较高,可以达到 47% 左右,

半纤维素和木质素的质量分数分别为 22% 和 20%^[66]。Yoshida 等^[66]通过研究木屑、稻草以及纤维素和木质素模型化合物在 400 °C 和 25 MPa 的条件下的超临界水气化实验发现,真实生物质原料比模型化合物的碳气化率要低。这是因为在真实生物质中存在着许多有机和无机组分的相互作用,包括麦秸、果壳和稻壳在内的高纤维素含量的生物质都能作为超临界水气化工艺的原料使用。Demirbas^[67]比较了不同种类果壳超临界水气化的氢气产量,发现氢气产量按杏仁壳、向日葵壳、椰子壳、榛子壳、核桃壳依次降低,氢气的产量很大程度上取决于生物质中纤维素的含量。

提摩西草是一种多年生禾本科植物,主要产于除地中海地区外的欧洲大部分地方,含有几乎等量的纤维素和半纤维素,纤维素、半纤维素和木质素的质量分数一般为 34%、30%、18%^[68]。Nanda 等^[69]通过实验研究了温度(450~650 °C)、压力(23~25 MPa)、生物质与水的质量比(1:4 和 1:8)、反应时间(15~45 min)以及催化剂对提摩西草的超临界水气化实验,结果发现,提摩西草非常适合用作超临界水气化的原料,在无催化剂的条件下, H₂ 的产率为 5.15 mol/kg,添加质量分数为 3% 的 KOH 催化剂时, H₂ 的产率进一步提高到 8.9 mol/kg,总气体产率也从无催化剂时的 17.2 mol/kg 增加到 30.6 mol/kg。

椰子壳是一种木质素质量分数高达 46% 的水果废弃物,其半纤维素质量分数为 32%,纤维素质量分数为 14%^[70]。Nanda 等^[56]研究了椰子壳和其他农业食品残渣(如香蕉皮、橘子皮、甘蔗渣)在最佳温度 600 °C、生物质与水的质量比为 1:10、反应时间 45 min 条件下的超临界水气化实验。实验结果表明,椰子壳产率最高,在不加入催化剂时,椰子壳的氢气产率和总气体产率分别为 2.15 mmol/g 和 7.85 mmol/g,在加入质量分数为 2% 的 K₂CO₃ 后,氢气产率和总气体产率分别为 4.8 mmol/g 和 15 mmol/g。

2.2 超临界水气化禽畜粪便废弃物

禽畜粪便废弃物中的有机成分除植物性生物质的成分外,还包含有植物性生物质有机成分消化分解产生的蛋白质、脂肪类、有机酸等成分,在超临界水系统中的气化结果存在一定差异性。Nanda 等^[63]研究了不同碱催化剂(如 NaOH、Na₂CO₃、K₂CO₃)、反应温度(400~600 °C)、反应时间(15~45 min)和生物质与水的质量比(1:5 和 1:10)条件下马粪在超临界水中气化实验。结果表明,在 600 °C、生物质与水质量比为 1:10 的条件下,反应

45 min,得到最大的 H₂ 产率为 5.31 mmol/g,总气体产率为 20.8 mmol/g,碳转化效率为 42.8%。

Youssef 等^[64]在 500 °C、28 MPa 的条件下,研究了不同金属催化剂对猪粪在间歇式反应器中的超临界水气化和部分氧化工艺制氢效率的影响,结果表明,制氢效率按 Pd/AC、Ru/Al₂O₃、Ru/AC、AC、NaOH 依次降低,化学需氧量去除效率按 NaOH、Ru/AC、AC、Ru/Al₂O₃、Pd/AC 依次降低。

另一方面,以禽畜粪便原料进行超临界水热化学制氢还需要考虑重金属污染物在超临界水热化学制氢的过程中迁移和分布问题。Cao 等^[62]在流化床反应器中研究了反应温度、物流浓度和活性炭催化效果等参数对鸡粪超临界水气化的影响。结果表明,在不添加催化剂的条件下,温度达到 620 °C 时实现了鸡粪的完全气化,碳气化率达到 99.2%。随着反应温度的升高,液体产物中有机组分的种类减少。活性炭显著提高了 H₂ 产率,质量分数 6% 活性炭的条件下,最大的氢气产率为 25.2 mol/kg。同时,活性炭还能有效去除鸡粪中的无机物组分,尤其是金属阳离子。

3 挑战和展望

目前,超临界水热化学制氢系统的研究在实验室阶段已经得到了长足的进步,具备了向工业化拓展的一定基础,但是在这个进程中,还存在着一些挑战。

(1)腐蚀问题。一般情况下,高温、高压的超临界水环境对大多数物质都具有腐蚀性,特别是存在杂原子或碱金属盐时。在换热器存在强腐蚀的临界区域,因而是最容易被腐蚀的系统部件。Marrone 等^[71]介绍了 4 种主要的防止腐蚀的方法:防止腐蚀性物质与反应器表面相互作用;形成耐腐蚀屏障;选择耐腐蚀的材料;调整操作条件以避免严重的腐蚀条件。这些方法可以在同一个系统中组合使用。对于实验室规模的反应器,最实用的防止腐蚀技术是选择合适的耐腐蚀材料。某些镍基合金在气化过程中可能会形成盐沉淀物,从而达到一定的抗腐蚀效果。另一个防止腐蚀的解决方案是制作一个可拆卸的反应堆衬垫,定期清洗或更换。然而,衬垫会导致额外的传热阻力^[71]。加入催化剂可以通过降低反应温度来减少壁面腐蚀,但催化剂的添加增加了反应器内反应的复杂性,而且会导致成本增加。

(2)堵塞和盐沉积问题。反应器设计面临的一大挑战就是堵塞,堵塞是由于碳堆积和不溶性物质的沉淀,在填充催化剂床反应器中尤其严重。无论

是作为催化剂添加进去的盐还是本身存在于生物质原料中的盐,在超临界水中的溶解度都很低^[13]。低浓度物料会减少焦炭的生成,但过低的物料浓度对于大规模系统是不够效率不够经济的。为避免盐沉积和结焦造成的堵塞问题,一些学者还对反应器做了一些其他新的设计。Calzavara 等^[36]开发了带搅拌的超临界水反应系统,该反应器运行时左侧温度低于 100 ℃、右侧温度在 400~1 000 ℃内,通过反应器内的搅拌器旋转在反应器内产生湍流,将右侧反应区的沉积盐转移到左侧冷区重新溶解。Xu 等^[31]设计了一种蒸发壁式反应器,通过在反应器的内表面形成一层水保护膜来防止沉积盐与壁面直接接触,从而避免反应器堵塞。两种反应器均获得了不错的防止盐沉积效果。

(3)在线排渣问题。在超临界水环境中,固废中的灰分会相互反应最终主要以硅酸盐、钾盐、钙盐等形式析出,在连续式反应器中,析出的灰分会随着不断进料而积累影响系统的持续运行,因而需要设计在线排渣系统将灰分不断地排出。在连续式系统中,排渣的同时势必会带出部分其他工质,对反应器内流场和温度场造成影响,同时排渣过程损失的热量也会对系统的经济性造成影响。西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室团队设计了一种可以实现在线排渣的超临界水气化反应器,通过旋流分离器和分布板的布置,实现了大颗粒残渣的富集,再利用降温降压排渣器将残渣排出^[72]。

(4)针对工业化系统的建模和设计、经济衡算以及耦合系统研究。目前,仍没有实际应用的商业化生物质超临界水制氢系统,一些学者建立了系统的热力学模型并进行了分析^[73-74],但由于农林业固废的多样性,相关工作仍然存在大量不足。对于系统的经济模型分析,报道也非常少。另一方面,由于超临界水气化系统一次性投资较大,一些学者提出了与其他系统的耦合方案设计。Liu 等^[75]将微藻超临界水气化制氢系统与合成氨工艺进行耦合,耦合系统的热力学效率相比单独的超临界水系统有一定的提高。

传统化石能源的日益枯竭及其使用过程中带来的污染问题,促使人们将目光投向生物质能的开发与发展。超临界水热化学制氢技术是一种将生物质能转化为氢能的高新技术,为农林业固废能源转化和处理提供了新的思路。该技术不仅避免了耗能高的干燥预处理过程,而且具有物料种类适应性强、无污染物排放、氢气产量高等优点,十分具有发展前景。

目前,该技术向工业规模拓展仍需进一步研究的内容主要有:腐蚀问题;堵塞和盐沉积问题;在线排渣问题;工业规模系统的流程模拟建模和经济性分析等工程方面的研究。

参考文献:

- [1] BP. Statistical review of world energy 2021: 70th edition [EB/OL]. [2022-08-01]. [https://www. bp. com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report. pdf](https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf).
- [2] 陈冠益, 高文学, 马文超. 生物质制氢技术的研究现状与展望 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1276-1284. CHEN Guanyi, GAO Wenxue, MA Wenchao. Review on hydrogen-rich gas production from biomass [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2006, 27(12): 1276-1284.
- [3] LUQUE R, HERRERO-DAVILA L, CAMPELO J M, et al. Biofuels: a technological perspective [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 5(1): 542-564.
- [4] ACHARYA B, DUTTA A, BASU P. Chemical-looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in-process carbon dioxide capture [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 5077-5083.
- [5] NANDA S, REDDY S N, MITRA S K, et al. The progressive routes for carbon capture and sequestration [J]. Energy Science & Engineering, 2016, 4(2): 99-122.
- [6] YU Yun, LOU Xia, WU Hongwei. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed, water and its comparisons with other hydrolysis methods [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 46-60.
- [7] POTIC B, KERSTEN S R A, PRINS W, et al. A high-throughput screening technique for conversion in hot compressed water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(16): 4580-4584.
- [8] ONDZE F, BOUTIN O, RUIZ J-C, et al. Supercritical water gasification of beet residues: from batch to continuous reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 123: 350-358.
- [9] KARIMI A, KAZEMI N, TAVAKOLI O, et al. Catalytic supercritical water gasification of black liquor along with lignocellulosic biomass [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(38): 16729-16740.
- [10] CHEN Yunan, YI Lei, WEI Wenwen, et al. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with high heating rate batch reactor [J]. Energy,

- 2022, 238: 121740.
- [11] CAO Wen, WEI Wenwen, JIN Hui, et al. Optimize hydrogen production from chicken manure gasification in supercritical water by experimental and kinetics study [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107591.
- [12] GUTIÉRREZ ORTIZ F J, LÓPEZ-GUIRAO F, JIMÉNEZ-ESPADA FOR F J, et al. Heat transfer limitations in supercritical water gasification [J]. *Energies*, 2022, 15(1): 177.
- [13] GOODWIN A K, RORRER G L. Conversion of xylose and xylose-phenol mixtures to hydrogen-rich gas by supercritical water in an isothermal microtube flow reactor [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(7): 3818-3825.
- [14] GOODWIN A K, RORRER G L. Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(1/2): 10-21.
- [15] KRUSE A, MEIER D, RIMBRECHT P, et al. Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39 (12): 4842-4848.
- [16] SINAG A, KRUSE A, MANIAM P. Hydrothermal conversion of biomass and different model compounds [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 71: 80-85.
- [17] CASTELLO D, KRUSE A, FIORI L. Low temperature supercritical water gasification of biomass constituents: glucose/phenol mixtures [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 73: 84-94.
- [18] ADAR E, INCE M, BILGILI M S. Supercritical water gasification of sewage sludge by continuous flow tubular reactor: a pilot scale study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123499.
- [19] CAO Changqing, GUO Liejin, CHEN Yunan, et al. Hydrogen production from supercritical water gasification of alkaline wheat straw pulping black liquor in continuous flow system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(21): 13528-13535.
- [20] MATSUMURA Y, MINOWA T. Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(7): 701-707.
- [21] 钟文琪, 李蔚玲, 金保昇. 黑液超临界水低温气化装置及其气化方法: CN201310234351. 4 [P]. 2013-06-13.
- [22] LU Y J, JIN H, GUO L J, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 6066-6075.
- [23] LIAO Bo, GUO Liejin, LU Youjun, et al. Solar receiver/reactor for hydrogen production with biomass gasification in supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (29): 13038-13044.
- [24] JIN Hui, LU Youjun, LIAO Bo, et al. Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(13): 7151-7160.
- [25] CHEN Jingwei, LU Youjun, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: system development and proof of concept [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (13): 7134-7141.
- [26] GUO Liejin, JIN Hui, LU Youjun. Supercritical water gasification research and development in China [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 96: 144-150.
- [27] TANG Xingying, WANG Shuzhong, QIAN Lili, et al. Corrosion behavior of nickel base alloys, stainless steel and titanium alloy in supercritical water containing chloride, phosphate and oxygen [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 100: 530-541.
- [28] CAPUTO G, RUBIO P, SCARGIALI F, et al. Experimental and fluid dynamic study of continuous supercritical water gasification of glucose [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 107: 450-461.
- [29] GONZÁLEZ G, SALVADÓ J, MONTANÉ D. Reactions of vanillic acid in sub-and supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 31(1): 57-66.
- [30] RAMAYYA S, BRITTAI A, DEALMEIDA C, et al. Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water [J]. *Fuel*, 1987, 66(10): 1364-1371.
- [31] XU Xiaodong, MATSUMURA Y, STENBERG J, et al. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(8): 2522-2530.
- [32] FAIRES K B. Gasification of in-forest biomass residues [D]. Seattle: University of Washington, 2013.
- [33] NANDA S, REDDY S N, HUNTER H N, et al. Supercritical water gasification of fructose as a model compound for waste fruits and vegetables [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 104: 112-121.
- [34] MOLINO A, MIGLIORI M, MACRÌ D, et al. Glucose gasification in super-critical water conditions for both syngas production and green chemicals with a

- continuous process [J]. *Renewable Energy*, 2016, 91: 451-455.
- [35] LEMMON E W, HUBER M L, MCLINDEN M O. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 9.1 [EB/OL]. [2022-08-01]. https://www.nist.gov/publications/nist-standard-reference-database-23-reference-fluid-thermodynamic-and-transport?pub_id=912382.
- [36] WAGNER W, PRUB A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31(2): 387-535.
- [37] LEE I G, KIM M S, IHM S K. Gasification of glucose in supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(5): 1182-1188.
- [38] ELLIOTT D C, PHELPS M R, SEALOCK L J Jr, et al. Chemical processing in high-pressure aqueous environments: 4 continuous-flow reactor process development experiments for organics destruction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33(3): 566-574.
- [39] AIDA T M, SATO Y, WATANABE M, et al. Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 40(3): 381-388.
- [40] PINKARD B R, GORMAN D J, RASMUSSEN E G, et al. Kinetics of formic acid decomposition in subcritical and supercritical water: a Raman spectroscopic study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(60): 31745-31756.
- [41] KLINGLER D, BERG J, VOGEL H. Hydrothermal reactions of alanine and glycine in sub- and supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43(1): 112-119.
- [42] HELLING R K, TESTER J W. Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water [J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(5): 417-423.
- [43] DINARO J L, TESTER J W, HOWARD J B, et al. Experimental measurements of benzene oxidation in supercritical water [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(11): 2274-2284.
- [44] AIDA T M, SHIRAISHI N, KUBO M, et al. Reaction kinetics of D-xylose in sub- and supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 55(1): 208-216.
- [45] HENDRY D, VENKITASAMY C, WILKINSON N, et al. Exploration of the effect of process variables on the production of high-value fuel gas from glucose via supercritical water gasification [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3480-3487.
- [46] HELLING R K, TESTER J W. Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: carbon monoxide, ammonia and ethanol [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(11): 1319-1324.
- [47] REDDY S N, NANDA S, DALAI A K, et al. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(13): 6912-6926.
- [48] D'JESÚS P, BOUKIS N, KRAUSHAAR-CZARNETZKI B, et al. Gasification of corn and clover grass in supercritical water [J]. *Fuel*, 2006, 85(7/8): 1032-1038.
- [49] NANDA S, REDDY S N, VO D V N, et al. Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production [J]. *Energy Science & Engineering*, 2018, 6(5): 448-459.
- [50] KANG Kang, AZARGOHAR R, DALAI A K, et al. Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: catalyst activity and process optimization study [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 117: 528-537.
- [51] WANG Cui, JIN Hui, FENG Huifang, et al. Study on gasification mechanism of biomass waste in supercritical water based on product distribution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(52): 28051-28061.
- [52] YANIK J, EBALE S, KRUSE A, et al. Biomass gasification in supercritical water: part 1 effect of the nature of biomass [J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2410-2415.
- [53] BOUKIS N, GALLA U, MÜLLER H, et al. Biomass gasification in supercritical water: experimental progress achieved with the VERENA pilot plant [C/OL]. [2022-07-01]. <https://www.ikft.kit.edu/downloads/boukis-pub6.pdf>.
- [54] KUMAR A, REDDY S N. In Situ sub-and supercritical water gasification of nano-nickel (Ni^{2+}) impregnated biomass for H_2 production [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(12): 4780-4793.
- [55] CAO Wen, GUO Liejin, YAN Xuecheng, et al. Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(30): 13711-13719.

- [56] NANDA S, ISEN J, DALAI A K, et al. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 110: 296-306.
- [57] JIN Hui, LU Youjun, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass with homogeneous and heterogeneous catalyst [J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, 2014: 160565.
- [58] NANDA S, GONG Miao, HUNTER H N, et al. An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 168: 84-96.
- [59] GÜNGÖREN MADENOGLU T, BOUKIS N, SAGLAM M, et al. Supercritical water gasification of real biomass feedstocks in continuous flow system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14408-14415.
- [60] DING Ning, AZARGOHAR R, DALAI A K, et al. Catalytic gasification of cellulose and pinewood to H_2 in supercritical water [J]. *Fuel*, 2014, 118: 416-425.
- [61] SELVI GÖKKAYA D, SERT M, SAGLAM M, et al. Hydrothermal gasification of the isolated hemicellulose and sawdust of the white poplar (*Populus alba* L.) [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 162: 104846.
- [62] CAO Wen, CAO Changqing, GUO Liejin, et al. Hydrogen production from supercritical water gasification of chicken manure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 22722-22731.
- [63] NANDA S, DALAI A K, GÖKALP I, et al. Valorization of horse manure through catalytic supercritical water gasification [J]. *Waste Management*, 2016, 52: 147-158.
- [64] YOUSSEF E A, ELBESHBISHY E, HAFEZ H, et al. Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 11756-11767.
- [65] NANDA S, AZARGOHAR R, KOZINSKI J A, et al. Characteristic studies on the pyrolysis products from hydrolyzed Canadian lignocellulosic feedstocks [J]. *BioEnergy Research*, 2014, 7(1): 174-191.
- [66] YOSHIDA T, OSHIMA Y, MATSUMURA Y. Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(1): 71-78.
- [67] DEMIRBAS A. Hydrogen-rich gas from fruit shells via supercritical water extraction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(12): 1237-1243.
- [68] NANDA S, MOHANTY P, PANT K K, et al. Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels [J]. *BioEnergy Research*, 2013, 6(2): 663-677.
- [69] NANDA S, DALAI A K, KOZINSKI J A. Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 95: 378-387.
- [70] HASANAH U, SETIAJI B, TRIYONO, et al. The chemical composition and physical properties of the light and heavy tar resulted from coconut shell pyrolysis [J]. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2012, 1(1): 26-32.
- [71] 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): 82-103.
- [72] 郭烈锦,程泽宁,金辉,等. 一种可实现残渣富集的超临界水气化炉装置: CN201610570687.1 [P]. 2016-12-21.
- [73] HANTOKO D, YAN Mi, KANCHANATIP E, et al. Supercritical water gasification of sewage sludge and combined cycle for H_2 and power production: a thermodynamic study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(45): 24459-24470.
- [74] GUO Shenghui, REN Changyifan, WANG Yu, et al. Thermodynamic modeling and analysis of the heat integration and power generation in pig manure supercritical water gasification system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 248: 114809.
- [75] LIU Shanke, YANG Yan, YU Lijun, et al. Thermodynamic and environmental analysis of solar-driven supercritical water gasification of algae for ammonia synthesis and power production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 243: 114409.

(编辑 陶晴 亢列梅)