

综述文章

超临界水热燃烧：基本原理、特性规律及其在能源环境领域中应用与开发

李紫成¹, 李艳辉¹, 王树众^{1,*}, 任萌萌², 段远望¹, 刘慧¹¹ 热流科学与工程教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 西安交通大学, 西安市 710049, 陕西省, 中国² 冶金工程学院, 西安建筑科技大学, 西安市 710055, 陕西省, 中国

* 通讯作者: 王树众, szwang@aliyun.com

摘要: 超临界水热燃烧技术是一种“水火相容”、无 NO_x 与 SO_x 生成的新型清洁均相燃烧技术, 有望推动有机废物高效处理、传统化石能源清洁利用、稠油高效热采等领域技术的变革性发展。本文在归纳近年来超临界水热燃烧技术基本特点的基础上, 重点从实验研究、数值计算两个角度总结分析了典型燃料的超临界水热燃烧特性与规律, 以及在能源环境领域变革性工程应用与开发的最新进展。指出降低着火温度与熄火温度是推进超临界水热燃烧技术应用的关键, 考虑真实流体效应与湍流-反应交互作用才能正确反映燃烧过程。此外, 超临界水热燃烧作为体系热量与反应介质供给来源, 可实现高浓有机废物高效去除、煤炭清洁燃烧与原位制氢以及生成多元热流体强化稠油热采。当前, 超临界水热燃烧强迫点火技术、反应器设计准则、关键设备防腐仍是未来研究的重点, 对推进超临界水热燃烧技术工程化成熟具有重要意义。

关键词: 超临界水热燃烧; 燃烧特性; 数值模拟; 废物处理; 煤炭地下气化; 稠油热采

1. 引言

持续增长的能源需求与有机废物污染为中国实现“碳中和”目标, 推进生态文明建设带来了巨大挑战。低碳化是中国能源结构转型发展方向, 但煤炭与石油仍是当前中国能源结构的主要组成部分。据报道, 2022 年, 中国煤炭与石油分别占能源消费总量 56.2% 和 17.9%^[1]。高效、清洁地开发与利用煤炭和原油是中国实现持续发展与“碳中和”目标的关键一环。然而, 受限于地层环境与技术水平, 传统的井工技术难以开采深层 (1000–3000 m) 煤炭资源与高粘度的稠油资源, 约 3.77×10^{12} 吨深层煤炭资源^[2]与 23 亿吨渤海油田稠油资源^[3]面临高效开采困境。同时, 传统煤炭开采与燃烧过程中, 将不可避免地产生大量 CO₂、SO_x、NO_x 和烟尘, 对环境安全产生了巨大的威胁, 较高的 CO₂ 捕集成本以及脱硫、脱硝、除尘设备也加重了企业负担。此外, 高浓高盐有机废液的高效彻底处理是环境领域亟待解决的重点、难点, 对水体、土壤等资源造成了极大的污染风险。然而, 传统的化学氧化法、焚烧法、生物处理法等处理方法难以彻底降解有机废水, 甚至将产生二次污染物。超临界水热燃烧技术已在高浓高盐有机废物彻底无害化处理与能源化利用、深层地下或者海底稠油超级热采、超临界多元热流辅助地下化石燃料原位气化或者改质等能源、环境领域呈现出了极大的应用价值与技术前景, 有望推动相关技术的变革性发展。超临界水热燃烧技术在不同领域的应用与开发进展, 详见本论文第四部分。

超临界水热燃烧技术 (Supercritical Hydrothermal Combustion, SCHC) 是一种有机物与氧化剂在超临界水环境中发生剧烈氧化反应, 产生超临界水热火焰 (Supercritical Hydrothermal Flame, SHF) 的新型均相燃烧方式。超临界水环境是传质阻力极小的均相体系, 可使得有机物与氧气可在毫秒内

完成氧化反应, 有机物降解率达到 99.9% 以上, 实现了分子间的直接传热。与常规燃烧相比, 超临界水热燃烧技术具有极强的适应性, 可直接燃烧高湿有机污染物, 并且将有机物中的 C、H、O、N 等元素彻底转化为 H_2O 、 CO_2 、 N_2 等无害物质, S、Cl 等元素被转化为对应无机酸盐, 重金属矿化成稳定固相, 无 SO_x 、 NO_x 、二噁英等二次污染物生产。因此, 超临界水热燃烧技术可以高效处理有机废物, 实现煤炭清洁燃烧。同时, 发生超临界水热燃烧后, 产物主要组分为 CO_2 与超临界水。在后续工艺流程中, 仅需进行降温降压即可将 H_2O (液态) 与 CO_2 (气态) 分离, 进而实现 CO_2 捕集。同时, 燃烧产物中无 SO_x 、 NO_x 、粉尘的等物质产生, 无需额外设置脱硫脱硝以及除尘装置, 进一步减少 CO_2 捕集过程中的成本。进一步地, 可以利用超临界水热燃烧技术在地层中发生原位燃烧, 生成以超临界水为主要组分的多元热流体, 从而可以将深层煤炭与高粘度原油转化为 H_2 与低粘度轻质原油, 从而实现化石资源高效、清洁开采。

由于超临界水热燃烧具有诸多独特优势, 其得到了有机废物处理、化石燃料清洁利用与转化、非常规油气资源开发等各界的广泛关注与研究。1988 年, Franck 等^[4]首次系统地阐述了用于产生超临界水热火焰的反应器结构与反应条件, 并采用光学方法获得了超临界水热火焰图像。此后, 美国桑迪亚国家实验室^[5]、加拿大的麦吉尔大学^[6]等研究机构着重探索了甲烷、甲醇等有机物在半间歇条件下的超临界水热燃烧着火特性; 瑞士苏黎世联邦理工大学^[7-9], 西班牙巴利亚多利德大学^[10-12], NASA^[13]、西安交通大学^[14,15]等研究机构采用实验与数值模拟方法, 研究了在连续流动条件下超临界水热燃烧的着火与燃烧的特性以及机理, 并进一步开发了多种超临界水热燃烧反应器与工艺系统。

本文总结了近年相关文献, 重点介绍了超临界水热燃烧的技术原理、关键燃烧特性与规律及该技术在不同领域的应用与开发现状, 并进一步对超临界水热燃烧技术前景进行展望, 为后续超临界水热燃烧技术研究与开发提供指导与参考。

2. 超临界水热燃烧原理、火焰类型及相关装备

2.1. 超临界水热燃烧的基本原理

超临界水 (Supercritical Water, SCW) 是指温度和压力同时高于其临界点 ($T_c = 374.15\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 22.129\text{ MPa}$) 的特殊状态水, 其具有低密度、低粘度、低介电常数等优异物化性质^[16-21]。例如, 对于温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 24.6 MPa 的超临界水, 其介电常数仅为 1.2。故而, 超临界水的性质更接近于非极性溶剂, 无机盐在超临界水中溶解度极小, 而有机物和氧气等非极性物质几乎可以完成溶解于超临界水中, 发生超临界水热均相反应。当有机物浓度超过一定值时, 氧化反应更加剧烈, 可进一步产生发光的超临界水热火焰, 如图 1 所示。一般地, 将存在超临界水热火焰的反应过程称为超临界水热燃烧^[22,23]。

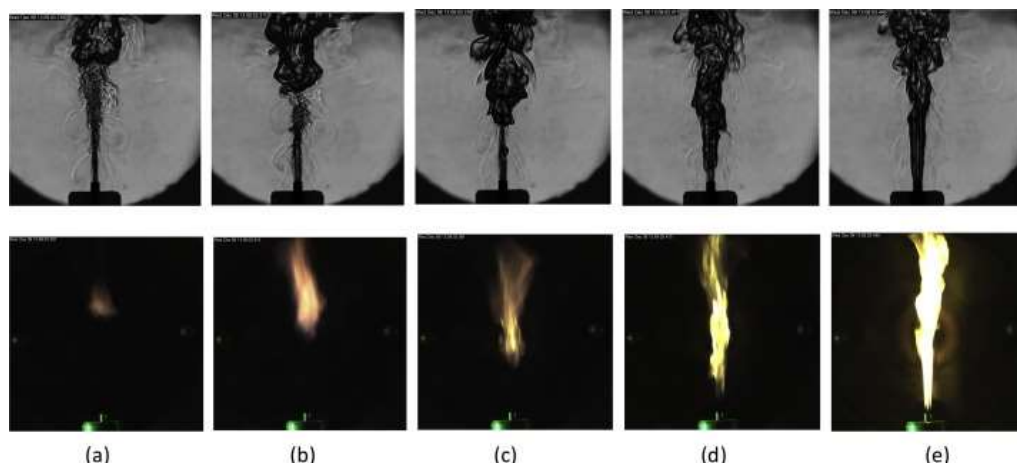


图 1. 23.8 MPa、425 °C 超临界水环境下 50% 乙醇溶液的超临界水热火焰产生过程^[13]。(a) 0 s; (b) 0.033 s; (c) 0.100 s; (d) 0.133 s; (e) 0.166 s。

Figure 1. The supercritical hydrothermal flame generation process of 50% ethanol solution in a supercritical water environment of 23.8 MPa and 425 °C^[13]. (a) 0 s; (b) 0.033 s; (c) 0.100 s; (d) 0.133 s; (e) 0.166 s.

超临界水热燃烧区别于普通燃烧的关键特征之一，在于超临界水同时作为反应介质和反应物。超临界水提供了均相反应环境，消除了传热、传质阻力，实现了分子间的直接传热，使得反应可以在毫秒内完成。同时，在由亚临界升温至超临界所经历的跨临界过程中，水密度骤降引发的强浮力效应，强化了燃料与氧化剂二者的扩散与混合，促进了氧化和燃烧反应。由于超临界水的离子积随密度下降或温度上升而迅速下降，故超临界水环境下基元反应占主导地位，而非离子反应^[24]。Henrikson 等^[25]认为，水作为反应物通过提高 $\text{OH}\cdot$ 自由基的产生速率，进而影响燃料的氧化，关键的基元反应如式 (1) 和 (2) 所示。Holgate 等^[26]进一步说明了水密度变化也会对链分支基元反应 (3) 产生影响。Fujii^[27]进一步通过实验推测，超临界水通过式 (3) 促进 $\text{OH}\cdot$ 自由基的产生。

超临界水热燃烧过程涉及的基元反应繁多，Boock 和 Klein^[28]通过总结现有研究内容，依据链反应的顺序归纳整理了八类关键基元反应，如表 1 所示。由表 1 可知，超临界水热燃烧/氧化反应是由有机物和氧化剂之间的脱氢引起的。在随后的链发展阶段，自由基通过氧加成反应、吸氢反应、异构化-分子内吸氢反应、 β -断裂反应等生成新的自由基。歧化反应使 $\text{RO}_2\cdot$ 转化为 $\text{RO}\cdot$ ，导致了反应链转移。 ROOH 将分解产生 $\text{RO}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ ，有效地增加了系统中自由基浓度。最终， $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{ROO}\cdot$ 等自由基反应形成稳定物质，使反应终止。此外，在快速反应阶段， H_2O_2 是 $\text{OH}\cdot$ 自由基的主要来源，其通过式 (4) 分解产生大量 $\text{OH}\cdot$ 自由基， $\text{OH}\cdot$ 自由基是反应过程中最活泼的组分，其通过脱氢反应 (5) 迅速与有机物反应，快速降低有机物浓度。



表 1. 超临界水热燃烧中八类关键基元反应。
Table 1. Eight types of key elementary reactions in supercritical hydrothermal combustion.

反应阶段	反应类型	反应式
链初始		
反应 1	脱氢反应	$RH+O_2\rightarrow R\cdot+HO_2\cdot$
链发展		
反应 2	氧加成反应	$R\cdot+O_2\rightarrow RO_2\cdot$
反应 3	吸氢反应	$RO_2\cdot+RH\rightarrow ROOH$
反应 4	异构化	$RO_2\cdot\rightarrow HOOR\cdot$
反应 5	β 断裂	$R\cdot\rightarrow R\cdot+C=RH$
链传递		
反应 6	歧化反应	$2RO_2\cdot\rightarrow O_2+2RO\cdot$
链分支		
反应 7	分解反应	$ROOH\rightarrow RO+OH\cdot$
链终止		
反应 8	自由基重合反应	$RO_2\cdot+RO_2\rightarrow \text{稳定物质}$

2.2. 超临界水热火焰类型与相关发生装备

根据超临界水热燃烧过程中燃料与氧化剂的注入、燃烧方式不同，超临界水热火焰可被分为半间歇式超临界水热火焰、扩散式超临界水热火焰和预混式超临界水热火焰三种，原理如图 2 所示。半间歇式超临界水热火焰主要用于探索可以发生超临界水热火焰的燃料种类与条件。典型的超临界水热燃烧半间歇式反应器，如图 3 中所示。图 3(a)为卡尔斯鲁厄理工学院 Franck 等^[4]研发的间歇式超临界水热燃烧反应器，其主体是外径 80 mm、内径 30 mm 的圆柱型耐腐蚀高强度镍基合金，内部中间设有 30 mL 的燃烧室，设计承压为 200 MPa。为方便观察超临界水热火焰，该反应器两端装有蓝宝石视窗。图 3(b)所示半间歇式水热燃烧反应器由美国桑迪亚国家实验室开发^[5]，该反应器采用铬镍合金 Inconel 718 制造，周围布置了三个蓝宝石视窗，允许研究人员通过光学摄像机和拉曼散射观察与检测超临界水热燃烧情况。在 Franck 等^[4]的研究中，反应器内首先被注入水并升温升压至超临界温度与压力，随后通入甲烷而形成 30 mol% 甲烷溶液。当燃料混合均匀后，从底部接口注入氧气，继而氧气与燃料发生扩散混合、氧化反应而产生活性自由基并放出热量。随着反应器内活性自由基浓度和温度不断上升，超临界水-燃料-氧化剂达到热自燃条件，水热火焰出现。实验结果表明，在 30 MPa、500 °C 条件下，可产生高度为 1.2 mm，宽度为 0.5 mm 的超临界水热火焰，火焰图像如图 4 所示。尽管氧气持续通入，但反应器内甲烷随着反应进行被逐渐消耗，最终被完全消耗，超临界水热火焰熄灭，因此称为半间歇式超临界水热火焰。

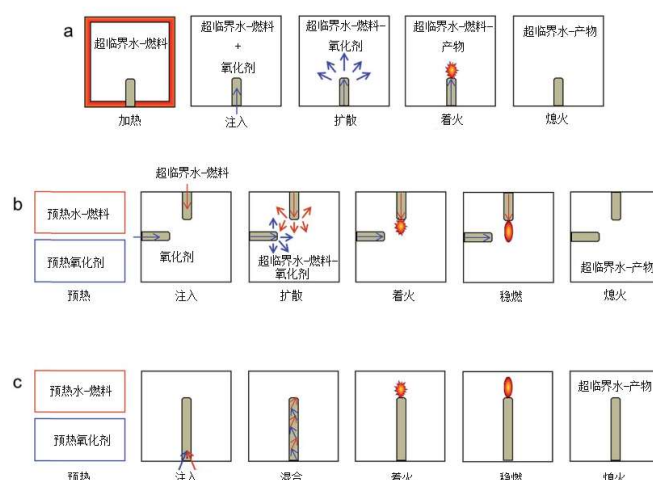


图 2. 典型超临界水热火焰的发生方式: (a) 半间歇火焰; (b) 扩散火焰; (c) 预混火焰^[23]。

Figure 2. Typical supercritical hydrothermal flame generation modes: (a) semi-intermittent flame; (b) diffusion flame; (c) premixed flame^[23].

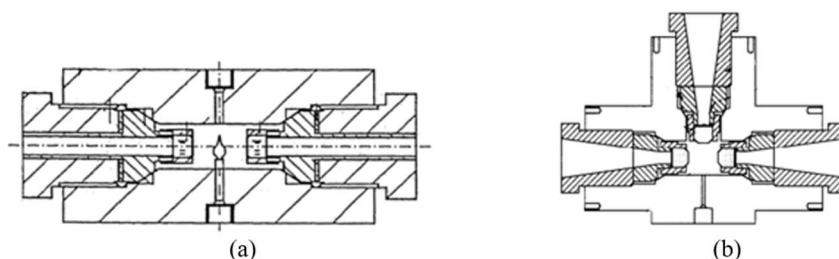


图 3. 典型半间歇式超临界水热燃烧反应器。 (a) 卡尔斯鲁厄理工学院半间歇式反应器^[4]; (b) 桑迪亚国家实验室半间歇式反应器^[5]。

Figure 3. Typical semi-batch supercritical hydrothermal combustion reactor. (a) Karlsruhe institute of technology semi-batch reactor^[4]; (b) Sandia national laboratories semi-batch reactor^[5].

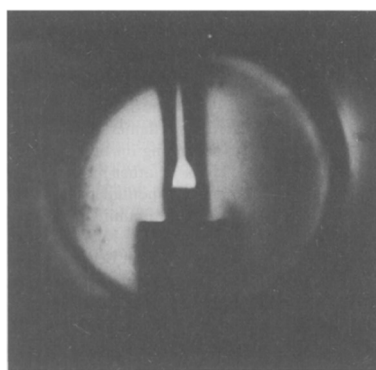


图 4. Franck 等得到的高 1.2 mm、宽 0.5 mm 的水热火焰图像^[4]。

Figure 4. A hydrothermal flame image of 1.2 mm high and 0.5 mm wide obtained by Franck et al.^[4].

对于扩散式超临界水热火焰与预混式超临界水热火焰,二者皆是通过连续地注入燃料与氧化剂,从而在反应器内产生超临界水热火焰。两者的主要区别在于,前者的燃料与氧化剂分别进入反应器内并发生扩散、混合,在燃料与氧化剂接触的界面上形成火焰前锋,产生水热火焰;然而对于后者情况,燃料与氧化剂在进入反应器前已经混合。扩散式超临界水热火焰与预混式超临界水热火焰的有关研究,旨在探索连续式超临界水热火焰在工程上应用的可行性,发生连续式超临界水热火焰的典型连续式超临界水热燃烧反应器如图 5 所示。连续式超临界水热燃烧反应器包括管式反应器、蒸发壁反应器 (Transpiring wall reactor, TWR) 和水冷却壁式反应器 (Water-cooled hydrothermal

burner, WCHB)。图 5(a)为西班牙巴利亚多利德大学的管式水热燃烧反应器，其由一根由镍合金 C-276 制成的直管组成，该直管长 2000 mm、直径 3.86 mm、内部体积为 18.5 mL。Cabeza 等^[29]利用该管式反应器研究了由异丙醇和氧气形成的超临界水热火焰对高浓度难降解物质（乙酸和氨）的降解效果。图 5(b)为上述团队开发的蒸发壁式反应器，反应器承压壁由不锈钢制造，多孔壁上下两端由镍基合金 625 制造，中心多孔部分由镍基合金 600 烧结成。反应装置中心为管式混合器，用于将燃料与氧化剂输入反应室内，反应室外围是由多孔介质形成的蒸发壁，蒸发水在蒸发壁内表面形成水膜，溶解燃料中存在的无机盐，防止盐沉积进而结垢^[10]；图 5(c)为瑞士联邦理工大学开发的第四代冷壁式反应器（WCHB-4），中心燃烧室由镍基合金 625 制成，可以利用内部自制热线圈进行强迫点火有关研究^[7]。

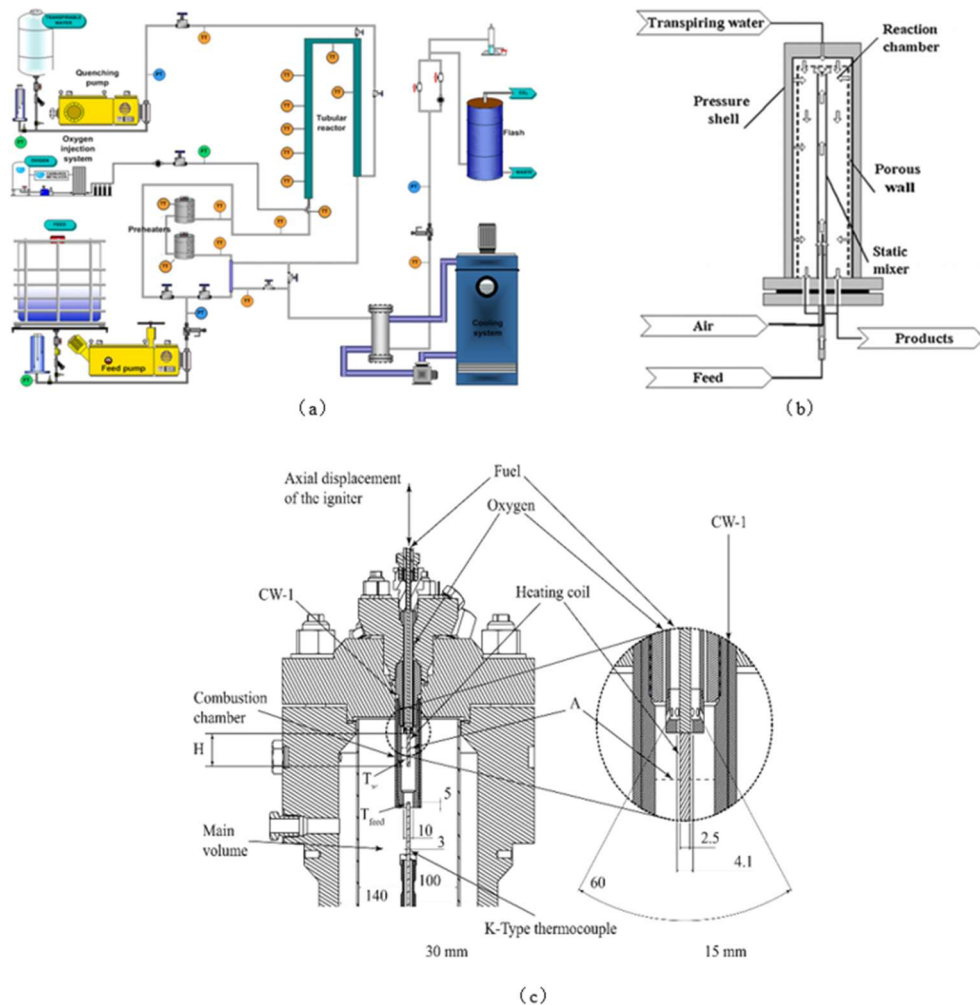


图 5. 典型连续式超临界水热燃烧反应器。(a) 管式反应器示意图^[29]；(b) 蒸发壁反应器示意图^[10]；(c) 水冷却壁式反应器示意图^[7]。

Figure 5. Typical continuous supercritical hydrothermal combustion reactor. (a) Schematic diagram of a tubular reactor^[29]; (b) Schematic diagram of an evaporating wall reactor^[10]; (c) Schematic diagram of a water-cooled wall reactor^[7].

3. 超临界水热燃烧特性与规律

3.1. 超临界水热燃烧特性实验研究

当前超临界水热燃烧实验研究，侧重于探索有机物在超临界水环境下的宏观燃烧特性，例如着火温度、熄火温度等。着火温度、熄火温度分别是指入射燃料可以诱发超临界水热燃烧、维持超临

界水热燃烧的最低预热温度，其对支撑超临界水热燃烧技术装备开发与推广应用具有重要意义。有关着火/熄火温度以及其他水热燃烧特性指标的详细论述，见下文。

3.1.1. 着火温度

着火温度是指入射燃料可以诱发超临界水热燃烧反应的最低预热温度。较低的着火温度意味着较低的超临界水热燃烧点火耗能，有助于推进超临界水热燃烧技术应用。根据当前研究可知，着火温度主要受到燃料浓度、反应物流量、反应压力等关键参数影响。Steeper 等^[5]采用间歇式反应器研究了不同浓度下甲醇和甲烷的热自燃着火的极限，得出了着火温度与燃料浓度的变化关系，如图6所示。研究表明，甲烷和甲醇在超临界水中的着火温度在 370–480 °C，当甲烷或甲醇浓度低于 6 mol%时，即使温度再升高也无法生成火焰。该现象表明存在燃料浓度阈值，在该燃料浓度阈值下，燃料中有机物氧化释放的能量不足以形成水热燃烧火焰^[30]。Wellig 等^[8]研究了 TWR 中甲醇浓度为 15–22.1 wt%时的水热火焰热自燃着火情况，他们观察到着火温度在 465–490 °C 之间。Cabeza 等^[10]使用浓度为 4 wt%异丙醇，在预热温度 400 °C 条件下点燃水热火焰。现有研究文献表明，可用最低 1.5 wt%浓度的异丙醇在 400 °C 下实现点火，异丙醇浓度增加 1 wt%，最终反应温度增加 150 °C^[29]。Zhang 等^[31]利用蒸发壁反应器也研究得出来了燃料浓度增大将导致着火温度降低的结论。此外，由图6可知，随着燃料浓度增大，着火温度下降趋势逐渐减缓，最终将稳定在一定温度范围。

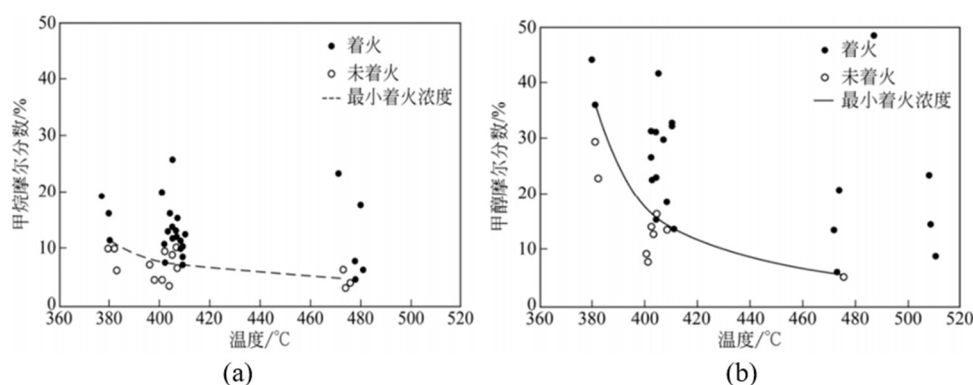


图6. 甲烷与甲醇的超临界水热燃烧着火温度与燃料浓度关系^[5]。(a) 甲烷着火浓度随温度变化曲线；(b) 甲醇着火浓度随温度变化曲线。

Figure 6. The relationship between ignition temperature and fuel concentration of supercritical hydrothermal combustion of methane and methanol^[5]. **(a)** The methane ignition concentration changes with temperature; **(b)** The methanol ignition concentration changes with temperature.

一般来说，超临界水热燃烧着火温度随反应物流量增大而上升。在 Bermejo 等^[32]的研究中发现，对于 4 wt.%浓度的异丙醇溶液，当流量由 6 kg·h⁻¹增大到 18 kg·h⁻¹，着火温度由 380–395 °C升高至 415 °C。Sobhy 等^[33]研究发现对于半间歇式反应器中的甲醇-空气扩散火焰，当空气流速高于 1.5 mL·min⁻¹时，火焰边界不稳定且闪烁并迅速熄灭。值得注意的是，Zhang 等^[31]采用高温软化水作为辅助热流体加热反应物，并开展了燃料流量对着火温度的影响，实验结果如图7所示。随着燃料流量由 2.1 kg·h⁻¹增大 5.0 kg·h⁻¹，着火温度反而从 569 °C下降至 478 °C。看似上述研究人员针对流量对着火温度的影响得出了相反的结论，但实际上两种结论均反映出反应物混合对着火温度有重要影响。在 Zhang 等^[31]的实验中，燃料与氧化剂以室温注入反应器内，完全依靠辅助热流体将可燃混合物加热至着火温度。因此，燃料流量增大可以使可燃混合物和辅助加热流体发生更加剧烈的热量、质量交换，从而导致着火温度下降。同时，Reddy 等^[34]指出，反应物在微观和宏观上的混合对超临界水热燃烧点火具有至关重要的作用。实验研究表明，在亚临界温度下实现完全微观混合是困难的，而随着

温度的升高, 微观混合可以得到改善。因此, 较高的反应物预热温度将有利于在较高的流量条件下点燃水热火焰^[34]。

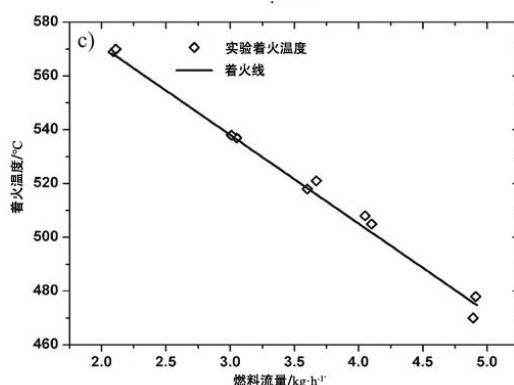


图 7. Zhang 等研究燃料流量对着火温度影响^[31]。

Figure 7. Zhang et al. studied the effect of fuel flow on ignition temperature^[31].

此外, 已有研究结果也表明着火温度与反应系统压力密切相关。Schilling 和 Franck^[4]使用半间歇式反应器测量了 30 mol% 甲烷使用纯氧作为氧化剂时在不同压力下的着火温度。实验发现, 当反应器系统压力从 20 MPa 增加到 100 MPa 时, 着火温度从 420 °C 降低到 400 °C, 明显低于气相条件下甲烷着火温度 (550 °C)。Hirth 等^[35]使用半间歇式反应器测量了不同浓度甲烷在不同压力下的着火温度。结果表明, 当压力由 30 MPa 增加到 100 MPa 时, 30 mol% 甲烷的着火温度由 425 °C 降低到 390 °C。在超临界条件下, 随着压力增大, 超临界水密度增加, 导致反应物浓度增加, 化学反应速率也随之增加, 因此着火温度也将相应减小。值得注意的是, 虽然有文献^[36]指出, 压力增加会导致水的离子积增大, 从而阻碍了超临界水热燃烧过程中的自由基反应进行, 但上述实验结果表明, 压力的增加在一定程度上有利于着火温度的降低。

部分典型燃料在超临界水条件下的着火温度研究情况可详见表 2, 总结当前超临界水热燃烧热自燃着火研究结果可知, 甲醇、异丙醇等燃料的热自燃着火温度通常为 400–450 °C。较高的预热温度导致热自燃点火需消耗更多的能量, 并且还可能反应物中的无机盐在预热过程中析出, 堵塞反应器进口管路, 严重限制了超临界水热燃烧技术的推广。因此, 研究人员对另一种点火方式——强迫点火的着火特性开展了研究。与热自燃着火相比, 强迫点火条件下的着火温度对燃料浓度变化较为敏感。Stathopoulos^[9]和 Meier 等^[37]采用 Cr 60/15 线圈制作了热表面点火装置, 该装置发热部分长 30 mm, 结构如图 8 所示。Stathopoulos^[9]和 Meier 等^[37]利用热表面点火装置, 分别研究了燃料浓度对乙醇-水-氧气混合物的强迫点火着火温度影响, 实验过程中压力与流量均为 26 MPa 与 20 kg·h⁻¹。当燃料浓度为 12.5 wt.% 和 17.5 wt.% 时, 着火所需燃料预热温度分别为 310–340 °C 和 305–330 °C, 相应热表面温度为 450–800 °C^[9]; 当燃料浓度增大至 22.5–32.5 wt.%, 实验结果如图 9 所示, 燃料只需被预热至 83–23 °C, 就可以被温度为 360 ± 40 °C 的热表面点燃^[37], 大幅减少了预热燃料所消耗的能量。同时, 在 Stathopoulos^[9]的点火实验中, 着火时热表面消耗的最低功率仅为 60 W 左右。该研究证明了, 强迫点火技术可大幅降低超临界水热燃烧着火对预热燃料的依赖, 对推广超临界水热燃烧技术应用具有重大意义。

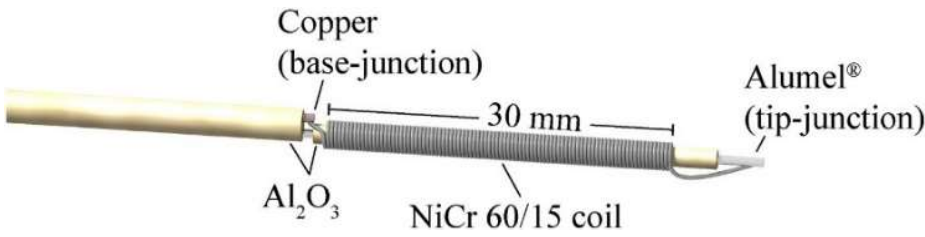


图 8. Stathopoulos^[9]和 Meier 等^[37]制作的热表面点火装置。
Figure 8. Hot surface ignition device produced by Stathopoulos^[9] and Meier et al.^[37].

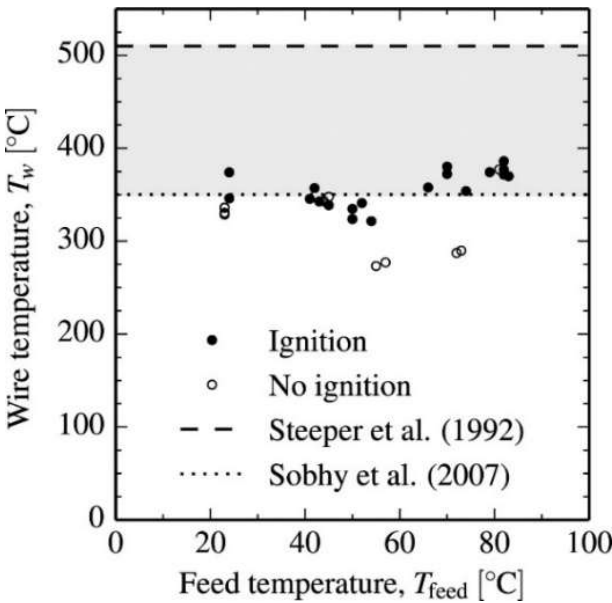


图 9. 2.5–32.5 wt.%乙醇溶液发生超临界水热燃烧时热表面温度与预热温度关系^[37]。
Figure 9. The relationship between hot surface temperature and preheating temperature during supercritical hydrothermal combustion of 2.5–32.5 wt.% ethanol solution^[37].

表 2. 超临界水热燃烧着火与熄火实验汇总。

Table 2. Summary of supercritical hydrothermal combustion ignition and flameout experiments.

燃料/氧化剂	燃料浓度/wt. %	燃料流量/kg·h ⁻¹	着火温度/°C	熄火温度/°C	文献来源
甲醇/氧气	15–22.1	5.4–5.76	460	224–284	[38]
甲醇/氧气	15–28.1	5.4	460–490	92–444	[8]
甲醇/氧气	6	17	419	/	[39]
甲醇/氧气	30–35	2–4.95	/	>354	[40]
乙醇/氧气	7.5–20	20、30	燃料预热温度 370–420；点火器表面温度 450–800	/	[9]
乙醇/氧气	20–32.5	20	燃料预热温度 23–83；点火器表面温度 360 ± 40	/	[37]
异丙醇/空气	8	21–65.6	>400	173–350	[10]
异丙醇/空气	6.5	/	420	/	[41]
异丙醇/空气	2.5–7.5	2.99	>470	/	[42]
异丙醇/空气	7–8.5	/	>400	20–200	[43]
异丙醇/空气	8–9.5	/	>400	50、150、300	[11]

超临界水热燃烧强迫点火具有更低的着火温度的原因在于其特殊的点火过程。由 Stathopoulos 等^[9]的研究可知,在强迫点火过程中,热表面附近的可燃混合物温度与热表面温度接近,尤其是当流体预热温度处于拟临界温度附近,热表面与流体间发生了传热强化,使得热量以较小的温差在热表面与流体间传递。若热表面温度超过燃料热自燃温度,则热表面附近高温可燃混合物将率先发生氧化反应,释放热量加热周围流体至着火温度并进一步发生着火。而超临界水热燃烧热自燃着火过程要求将反应物全部加热到超临界着火温度后才能着火,所以着火温度相对较高。

3.1.2. 熄火温度

熄火温度是指维持超临界水热火焰不熄灭时的最低燃料入口温度。熄火温度越低,意味着反应装置稳定运行对燃料预热温度依赖性越低。研究人员致力于降低熄火温度,实现常温下入射燃料并维持水热火焰稳定燃烧。由当前研究内容可知,燃料浓度、进料流量等关键参数都会影响熄火温度。

熄火温度对燃料浓度变化极为敏感。Příkopský^[44]的实验表明,随着质量分数的增加,熄火温度从 12 wt.% 的 380 °C 明显下降到 20 wt.% 的 340 °C。进一步地,当燃料浓度超过 27 wt.%, 熄火温度将下降至 92 °C,这意味着存在无需预热并维持水热火焰稳定性的可能性。Wellig 等^[8]通过研究也发现了相同的现象,当甲醇浓度由 6 wt.% 增至 28 wt.%, 熄火温度由 444 °C 下降至 92 °C。Zhang 等^[31]将得到的熄火温度绘制为燃料浓度的函数,发现燃料浓度越高,熄火温度越低。Wellig^[8]和 Zhang 等^[31]的实验数据如图 10 所示,呈现了熄火温度随浓度变化的相同规律,数值的差异可能是由于使用反应器结构和实验操作不同所致。

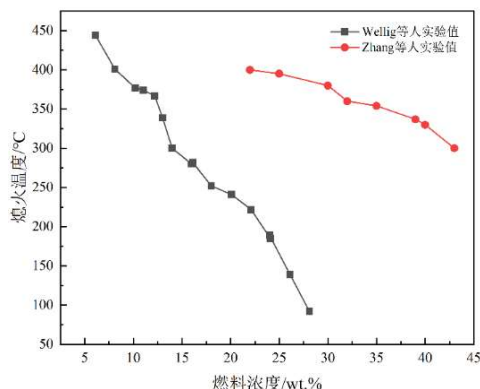
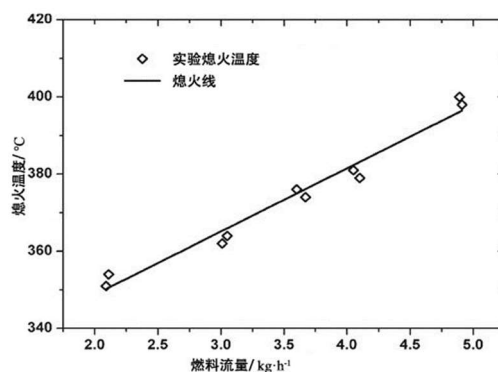


图 10. Wellig^[8]和 Zhang 等^[31]研究燃料浓度对熄火温度的影响规律。

Figure 10. Wellig^[8] and Zhang et al.^[31] studied the influence of fuel concentration on flameout temperature.

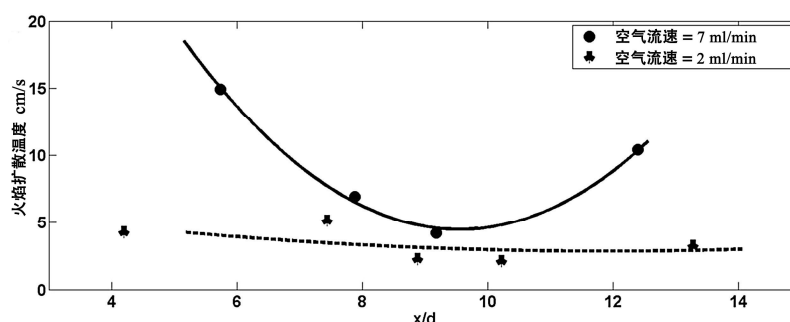
另一个对熄火温度影响较大的因素是燃料流量,熄火温度将随燃料流量增大而增大。根据 Bermejo 等^[10]的实验结果,当燃料流量从 14 kg·h⁻¹ 下降到 6 kg·h⁻¹, 熄火温度将从 388 °C 降至 354 °C。Zhang 等^[31]也得到了相同的规律,当燃料流量为 2.10 kg/h 时,熄火温度为 350 °C;当燃料流量增大为 4.90 kg·h⁻¹ 时,熄火温度上升到 400 °C,结果如图 11 所示。部分典型燃料在超临界水条件下的熄火温度研究情况可详见表 2,超临界水热火焰稳定燃烧是超临界水热火焰的传播速度与可燃混物流速的匹配关系的宏观表现,关于火焰传播速度的有关论述将在下一节展开。

图 11. 燃料流量对熄火温度的影响^[31]。Figure 11. Effect of fuel flow on flameout temperature^[31].

3.1.3. 火焰传播速度

在气相燃烧当中, 火焰传播速度定义为火焰锋面相对于无穷远处未燃气体在其法线方向上的速度, 其实质上表示单位时间内在火焰前锋单位面积上所烧掉的可燃混合气数量。它表征了燃烧过程中的火焰前锋在空间上的移动速度, 是研究火焰稳定性的重要数据。火焰前锋传播速度主要取决于可燃物本身的性质、压力、温度、过量空气系数、流动状态以及散热条件。依据边界速度梯度理论, 当火焰传播速度与物料流速在火焰锋面法向的分量相等时, 火焰可以保持稳定; 当前者小于后者时, 火焰会被吹向下游, 严重时造成火焰熄灭; 当前者大于后者时, 火焰会向上游移动, 对于预混火焰来说, 会发生回火现象。因此, 为了确保稳定的水热燃烧, 火焰传播速度应当与物料流速相匹配。

Hicks^[13]通过可视化方法, 得到了 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 两种空气流速工况下层流扩散火焰的传播速度。对于低空气流速情况, 平均火焰传播速度约为 4.6 cm/s ; 对于较高的空气流速条件下, 平均火焰传播速度约为 $9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 而且传播速度并不是单调的, 如图 12 所示。结合燃烧的图像, 认为高空气流速下火焰速度最小值对应局部熄火处, 是反应物的缺失导致的。而由于混合作用使得反应物得到补充, 最小值处下游火焰速度增加; 上游高数值主要是因为反应释放的高热量足以维持喷嘴出口处高流速下的反应物着火。

图 12. 火焰传播速度随 x/d 的变化关系, x/d 定义为燃烧器出口平面上方的轴向高度 x 与燃烧器直径之比^[13]。Figure 12. Flame propagation velocity as a function of x/d , which is defined as the ratio of the axial height x above the burner outlet plane to the burner diameter^[13].

Bermejo 等^[10]采用层流火焰速度公式计算了在 $300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预热温度下, $4 \text{ wt.}\%$ 和 $8 \text{ wt.}\%$ 异丙醇产生的超临界水热火焰的层流传播速度, 结果如图 13 所示。结果显示火焰传播速度随入射温度与燃料浓度的升高而增大, 且与大气条件下较高的火焰传播速度 $0.4\text{--}3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 相比, 容积式反应器内火焰传

播速度范围为 $0.01\text{--}0.1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,对于燃料流速较高的情况,需要以较高的燃料浓度或预热温度以保证火焰传播速度与燃料流速匹配,从而保证火焰稳定。

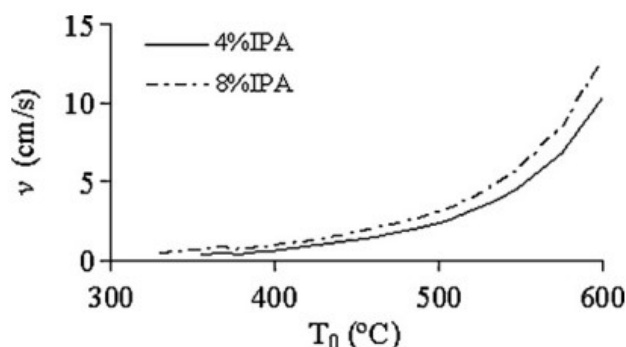


图 13. 火焰传播速度随预热温度的变化关系^[10]。

Figure 13. The relationship between flame propagation speed and preheating temperature^[10].

3.2. 超临界水热燃烧数值模拟有关研究

受限于超临界水热燃烧的实验条件苛刻,反应装置制造难度大,当前超临界水热燃烧相关研究主要涉及着火温度、熄火温度等宏观特性,缺乏着火与燃烧的过程和机理研究,无法进一步指导超临界水热燃烧技术实际应用。为进一步探究超临界水热燃烧机理,研究人员建立了各类有机物超临界水氧化/燃烧化学反应动力学模型,充分利用计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)的便利性,探索超临界水热燃烧过程中的微观机理,进而指导实验和反应装置制造设计。

3.2.1. 超临界水条件下反应动力学方面

超临界水热燃烧化学反应动力学模型,主要包括基于实验数据拟合得到的总包反应动力学模型、详细基元反应动力学模型。Schanzenbacher 等^[45]研究了温度 $433\text{--}494\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 24.6 MPa 、反应时间 $2\text{--}12\text{ s}$ 、乙醇浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下的乙醇超临界水氧化一阶总包反应动力学,得到活化能为 $163.9\pm 3.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、指前因子为 $10^{11.1\pm 4.5}$ 。Vogel 等^[46]通过总结典型有机物总包反应动力学方程发现,总包反应动力学的化学反应动力学参数受到反应压力、反应温度、反应物浓度等因素影响,因此反应速率常数分散性较大,通常不能外推应用到实验条件范围以外。详细的基元反应动力学包括了反应过程中所有中间产物和基元反应,在当前气相燃烧理论中已经得到了广泛应用^[47]。又由于超临界水离子积随密度下降和温度上升而迅速下降,因此,超临界水环境下基元反应占主导地位,而非离子反应^[24]。在当前研究中,研究人员主要通过建立详细基元化学反应动力学模型来对有机物超临界水热燃烧过程进行研究。

Brock 等^[48]构建了甲烷、甲醇、一氧化碳与氢气的超临界水氧化详细动力学模型,其采用了 Baulch 等^[49,50]推荐的动力学参数,并且考虑了压力依赖反应的动力学参数变化,提供了相关高压极限下的动力学数据,在一定程度上可以很好地预测以上四种有机物的反应级数。同时,该研究指出, $\text{HO}_2\cdot$ 自由基是超临界水氧化反应过程中重要的自由基,进一步了解包含 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基的化学反应的反应速率常数以及 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基的热化学数据可进一步提高模型预测的准确性。Rice 等^[51]在 Marinov^[52]提出的乙醇气相燃烧模型基础上,通过进行修正 H_2O_2 的分解速率,加入 CH_3O_2 和 CH_3CHO 的反应机理,通过补充 HOCO 反应机制等工作建立了乙醇的超临界水氧化详细基元反应动力学模型,良好地预测了乙醇的总转化率以及中间产物形成与消耗,总结了乙醇超临界水氧化反应路径,如图 14 所示。Ploeger 等^[53]在 Rice 等^[51]基础上添加了甲基磷酸的反应机理,构建了甲基磷酸与乙醇在超临界水

中共氧化的详细基元反应动力学模型，成功再现了实验中观察到的甲基膦酸随着乙醇转化的趋势。当前超临界水氧化/水热燃烧详细化学反应动力学的已有研究汇总如表 3 所示。

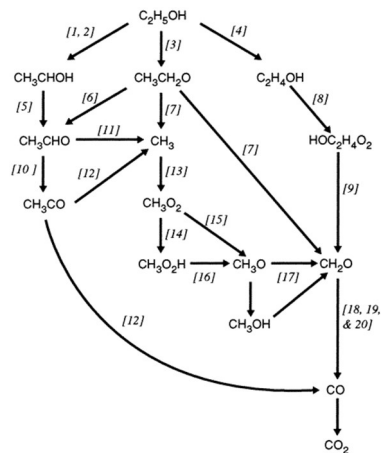


图 14. Rice 等^[51]提出的乙醇反应路径。
Figure 14. Ethanol reaction pathway proposed by Rice et al.^[51].

总结上述相关研究可知，超临界水氧化/燃烧化学反应动力学模型研究：

1) 由于超临界水热燃烧的反应压力远大于常规气相燃烧反应压力，因此，当气相燃烧建立的详细化学动力学模型在应用于超临界水环境时，部分压力依赖反应的反应速率常数达到高压限，需对原有的反应动力学参数进行修正。本论文作者之一任萌萌等^[54]以普林斯顿大学 Li 等^[55]提出的甲醇气相燃烧模型为基础，将其中涉及 $OH\cdot$ 、 CH_2O 、 CH_3O 、 CH_2OH 等反应物的 4 个压力依赖反应的高低压限动力学参数进行替换，优选 CH_3OH 与 $HO_2\cdot$ 和 CO 与 $OH\cdot$ 为反应物的 2 个敏感反应的反应动力学参数，同时补充了 CH_3OH 和中间产物 $HOCO$ 新的反应路径，从而构建了超临界水环境下甲醇与氧气发生超临界水燃烧的详细自由基基元化学反应动力学模型，并实现了对不同浓度甲醇超临界燃烧着火温度与熄火温度良好的预测，结果图 15 所示。

表 3. 超临界水热燃烧化学反应动力学模型汇总。
Table 3. Summary of supercritical hydrothermal combustion chemical reaction kinetic models.

研究对象	研究压力与温度	具体研究内容	参考文献
甲烷、甲醇、一氧化碳和氢气	24–25 Mpa 450–650 °C	首次开发了甲烷、甲醇、一氧化碳和氢气的超临界水氧化详细化学反应动力学模型，实现了反应级数与活化能的良好预测。	[48]
甲醇、乙醇	24.7 Mpa 520–530 °C	开发了甲醇与乙醇二元混合物的超临界水氧化详细化学反应动力学。结果表明，乙醇促进了甲醇转化，而甲醇略微延缓了乙醇氧化。	[56]
甲醇	25 Mpa 100–550 °C	基于甲醇气相燃烧模型，开发了甲醇超临界水热燃烧详细化学反应动力学模型，实现了对甲醇超临界水热燃烧物质转化率、着火延迟时间、火焰温度、层流火焰传播速度等特性的良好预测。	[54]
乙醇	24.5 Mpa 10–470 °C	基于乙醇气相燃烧模型开发了乙醇超临界水氧化详细化学反应动力学模型，良好地预测了中间产物乙醛的产率。	[51]
氨气、乙醇	24.6 Mpa 655–700 °C	建立了氨-乙醇超临界水共氧化详细化学反应动力学模型，通过对包含 H_2NNO_x 的反应机制进行修正，实现了对 N_2O 产率的良好预测。	[57]

表 3. (续表)。
Table 3. (Continued).

研究对象	研究压力与温度	具体研究内容	参考文献
甲基膦酸和乙醇	24.6 Mpa 473 °C	将甲基膦酸和乙醇反应机理进行结合，开发了适用于超临界水氧化的详细化学反应动力学模型，准确预测了甲基膦酸转化率随乙醇浓度增加而增加的趋势。	[53]
甲胺	25 Mpa 400–500 °C	基于 Brock[48]等人的 C1 化学反应动力学模型，开发了甲胺超临界水氧化详细化学动力学模型，指出甲胺的降解主要源于与 OH· 自由基的反应。	[58]
氢气	24.6 Mpa 495–600 °C	基于实验结果获得了氢气超临界水氧化一级动力学模型；基于氢气气相燃烧模型开发了氢气超临界水氧化详细化学反应动力学模型。	[26]
苯	24.6 Mpa 540 °C	基于苯燃烧机理和关键中间体氧化的机理，开发了苯超临界水氧化详细化学反应动力学模型。	[59]

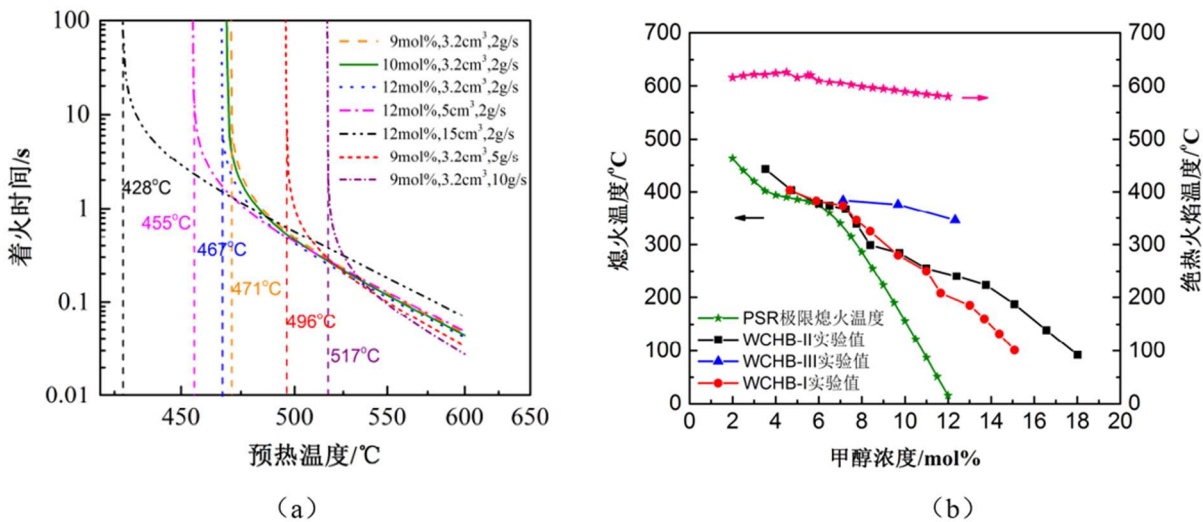


图 15. (a) 不同甲醇浓度对应极限着火温度；(b) 不同甲醇浓度对应熄火温度^[54]。
Figure 15. (a) Different methanol concentrations correspond to the ultimate ignition temperature; (b) Different methanol concentrations correspond to the flameout temperature^[54].

2) 商业 CFD 软件是基于理想气体模型对气相燃烧进行模拟，而超临界水热火焰存在的环境压力极高，导致物质性质与理想状态下存在较大的差异，仍以理想气体进行处理则会产生较大的误差。为了考虑真实流体效应对超临界水热火焰的影响，Gao 等^[60]用 P-R 状态方程替换了理想气体状态方程，用偏离函数计算真实流体焓值和定压比热容，用 Chung 等^[61]的方法计算高压条件下的粘度与导热系数，而扩散速度与扩散系数则通过混合物平均法进行计算。研究表明，用真实流体状态方程替代理想气体状态方程后，对冲火焰的位置更加准确，较理想气体状态方程的结果更偏向中心区域，这被归结于理想气体状态方程无法准确计算低温、高压状态下物质密度；对于预混火焰，真实流体效应对火焰速度的影响显著，采用理想气体模型时误差可达 35%。

3.2.2. 湍流-化学反应交互作用研究

在实际燃烧工况下，超临界水热火焰通常处于湍流状态，湍流将使反应器内的温度与组分浓度分布处于瞬时脉动状态，进而使化学反应速率也随之脉动；另一方面，化学反应释放了大量热量，将进一步加强反应器内湍流状态。简言之，在超临界水热燃烧过程中，湍流与化学反应之间将发生交互作用并相互促进。因此，需选择适当的流动-反应交互模型以对超临界水热燃烧过程进行研究。

Narayanan 等^[62]和 Sierra 等^[63]均以二维模型研究了同轴燃烧器内的超临界水热燃烧情况。为反映流体真实物性,两者都利用 P-R 状态方程来计算物质的密度以及比热容和比焓。Chung 等^[61]和 Lucas 等^[64]的物质粘度与导热系数模型被分别应用于 Narayanan 等^[62]和 Sierra 等^[63]的研究中。两者的物质的质量扩散系数模型分别来源于 He 等^[65]和 Mathur 等^[66]的研究。在考虑湍流-化学反应交互作用方面,两者均采用涡耗散模型。涡耗散模型认为反应由湍流混合控制,仅用湍流耗散率计算化学反应源项。两者提出的数值模型均很好地预测了燃料进口温度较高时的反应器内温度场、流场、物质种类与浓度分布。然而,当燃料进口温度为热自燃着火温度时,模型往往会高估反应器内温度。Sierra 等^[63]将这种现象归结于在自燃温度下,化学动力学与混合动力学是相互竞争的,而数值模型未考虑反应速率对于超临界水热燃烧的影响。

将涡耗散模型与总包化学反应动力学模型结合,可以在一定程度上提高模拟结果的准确性。论文作者之一任萌萌^[47]对比了单纯的涡耗散模型与总包反应有限速率/涡耗散模型对于 25 Mpa, 628 K, 16 wt.%浓度甲醇溶液超临界水热燃烧的模拟结果,如图 16 所示。由图 16 可知,涡耗散模型的高温区域直接与燃料喷嘴接触,而总包反应有限速率/涡耗散模型的高温区域在喷嘴下游一段距离后才出现。这个现象的根本原因在于涡耗散概念模型直接以湍流涡耗散反应速率作为湍流燃烧速率,而总包反应有限速率/涡耗散模型则是取涡耗散反应速率与阿累尼乌斯化学反应速率中的较小值作为湍流燃烧速率。因此,总包反应有限速率/涡耗散模型的结果更加合理。甲醇超临界水热燃烧详细化学反应动力学模型与涡耗散概念模型结合,将允许进一步研究燃烧过程中 $\text{OH}\cdot$ 自由基等关键组分浓度分布^[54]。

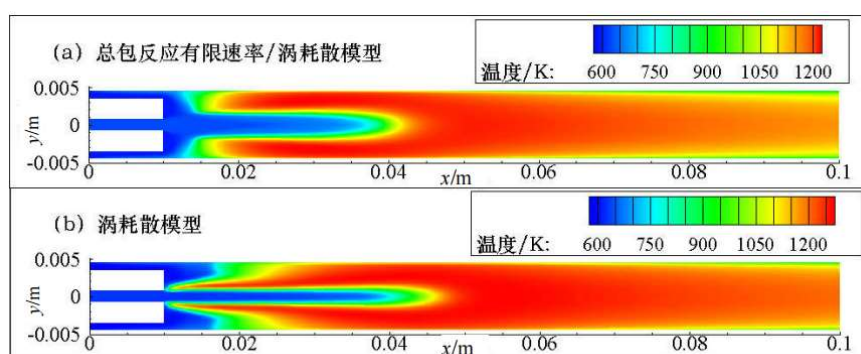


图 16. 总包反应有限速率/涡耗散模型与涡耗散模型温度分布对比^[47]。(a) 总包反应有限速率/涡耗散模型; (b) 涡耗散模型。

Figure 16. Comparison of temperature distribution between finite rate/eddy dissipation model and eddy dissipation model of total package reaction^[47]. (a) Total package reaction finite rate/eddy dissipation model; (b) eddy dissipation model.

Zhang 等^[67]进一步利用上述详细化学反应动力学/涡耗散概念模型对超临界水热燃烧反应器中同轴喷嘴与交叉射流喷嘴结构进行研究与优化。研究人员对比了三种不同中心流通截面积喷嘴的燃烧工况,其中 TEST1、2、3 工况中心流体截面积分别为 7.07 mm^2 、 0.79 mm^2 、 3.14 mm^2 。模拟结果如图 17 所示,中心流通截面积最小的 TEST2 工况近壁面处回流区最大,而 TEST1 工况近壁面处回流区最小。Craya-Curtet 数定义为环隙射流与核心射流的动量比的平方根的,回流区的范围随着 Craya-Curtet 数减小而增大,回流区过小或过大均不利于火焰稳定,研究中给出了推荐的 Craya-Curtet 数为 0.17。交叉射流喷嘴模拟结果如图 18 所示,燃烧主要发生在富氧回流区内,中心射流由燃料变为氧化剂后,富氧回流区由近壁面处改变至反应器中心,减少了热量损失,火焰稳定性更高。

此外, 直接数值模拟是另一种可以准确描述燃烧过程的数值模拟方法, 其特点在于不做任何假设, 直接求解 N-S 方程, 对计算平台要求较高。宋成昌^[68]以氢气为燃料, 进行了超临界水热燃烧直接数值模拟研究。其反应机理来源于 Tester^[26]提出的氢气与氧气反应机理, 为反映多元混合物的真实物性, 流体间温度、压力、体积关系通过 Volume-Translated Peng-Robinson 状态方程建立, 比焓、比熵、比热容等热物性由偏差函数 (Departure Functions) 方法计算, 扩散系数采用均一 Lewis 数进行计算, 粘度和热导率采用 Chung 等^[61]提出的计算公式。通过系列数值模拟研究, 揭示了超临界水热燃烧火焰具有独特的双分支火焰结构而非典型的三支火焰结构, 即缺少富燃侧火焰分支; 划分着火过程为预着火阶段、着火阶段和后着火阶段, 其中, 在预着火阶段, 关键中间产物 HO_2 和 H_2O_2 大量富集, 高温化学反应标志组分 $\text{OH}\cdot$ 自由基浓度较低; 而在着火阶段, H_2O_2 被迅速消耗, $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 自由基分别在火焰前锋附近和后方高温区富集。

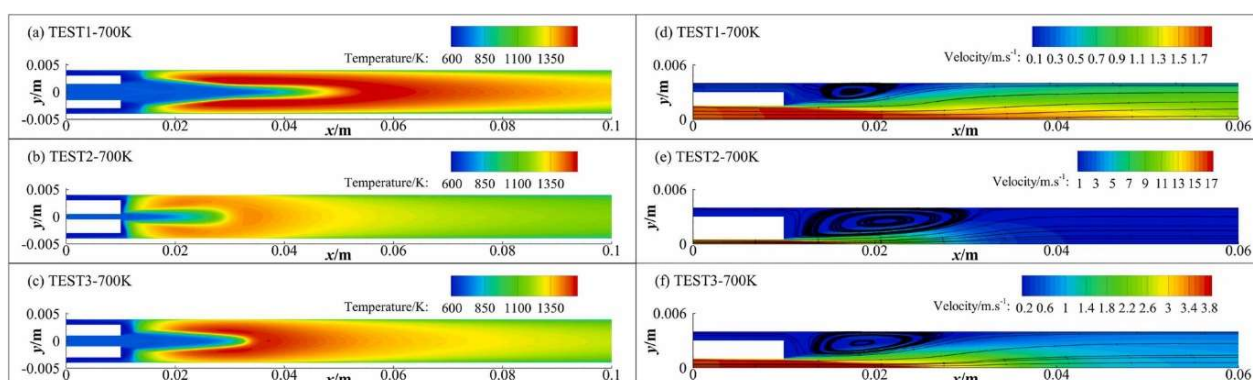


图 17. 三种不同中心流通截面积喷嘴产生的温度与速度分布对比^[47]。中心流通截面积大小为 $\text{TEST2} < \text{TEST3} < \text{TEST1}$ 。(a-c) 温度分布, (d-f) 速度分布。

Figure 17. Comparison of temperature and velocity distribution generated by three nozzles with different central flow cross-sectional areas^[47]. The size of the central flow cross-sectional area is $\text{TEST2} < \text{TEST3} < \text{TEST1}$. (a-c) Temperature distribution, (d-f) Velocity distribution.

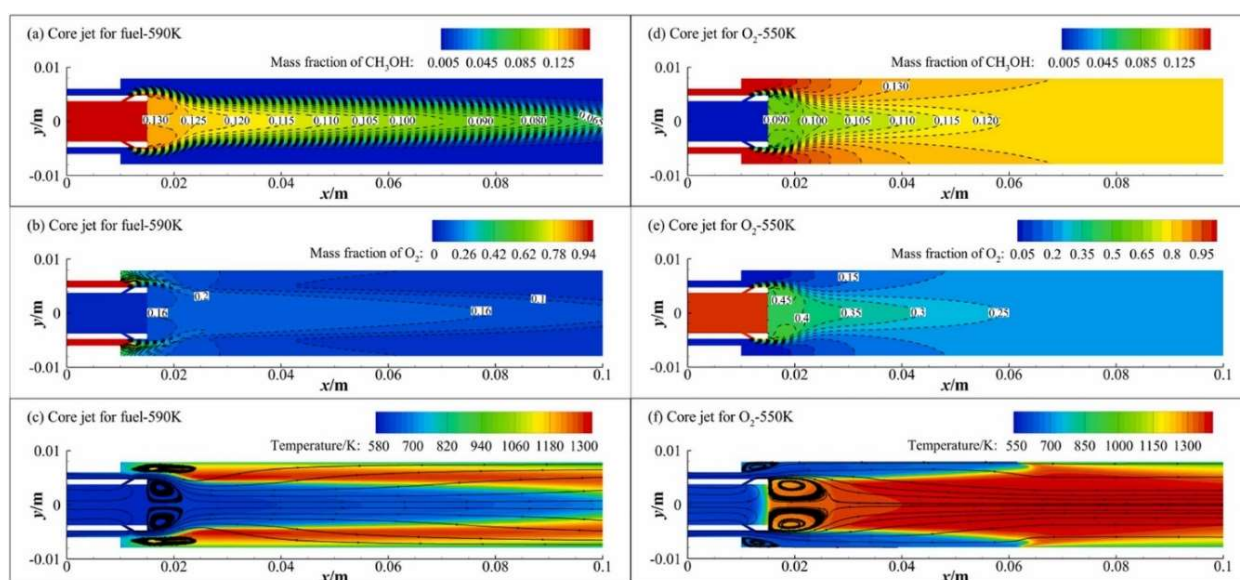


图 18. 交叉射流喷嘴的中心射流分别为燃料与氧气时反应器内物质与温度分布^[47]。(a-c) 中心射流为燃料, (d-f) 中心射流为空气。

Figure 18. Material and temperature distribution in the reactor when the central jets of the cross-jet nozzle are fuel and oxygen respectively^[47]. (a-c) The central jet is fuel, (d-f) the central jet is air.

4. 超临界水热燃烧技术的应用与开发

4.1. 高浓有机废物高效处理与能源化利用

随着现代工业化进程的不断发展,人民的物质生活水平得到了极大的提升,但同时也产生了大量有机废物,给生态环境带来了巨大的压力。当前化工、石化、造纸、纺织印染、制药等行业产生了大量的污泥、有机废水、渗漏液等有机废物,导致土壤、地下水、空气等资源被污染的案例屡见不鲜,严重威胁了人类的生命健康安全。

高浓有机废物含水率高、生化性差等特点使得焚烧法、混凝法、化学氧化法等处理方法的效率降低,能耗升高,同时可能产生二次污染物。超临界水氧化技术是处理高浓有机废物的国际前沿技术,高含水率有机废物与氧化剂在超临界水环境下发生均相氧化反应,使得有机废物中的 C、H、O、N 等元素彻底转化为 H_2O 、 CO_2 、 N_2 等无害物质, S、Cl 等元素被转化为对应无机盐,重金属矿化成稳定固相,反应过程中无 SO_x 、 NO_x 、二噁英等二次污染物生产。然而,超临界水氧化技术当前面临着高耗能、盐沉积与腐蚀的瓶颈。为维持超临界水氧化反应进行,反应物需在进入反应器前被加热至超临界温度与压力以上。超临界预热温度一方面导致了系统能量消耗提高,另一方面导致在处理高盐有机废物时,无机盐将在反应器进口处析出、堵塞甚至腐蚀管道,严重影响了系统安全性。

高浓度高盐有机废物的超临界水氧化技术瓶颈解决是超临界水热燃烧技术发展的重要驱动力。与超临界水氧化技术相比,水热火焰的存在允许有机物以亚临界温度甚至室温进入反应器内,减少了反应进行对于燃料预热的依赖性,避免了无机盐在进口管道内析出的风险,其更适用于高浓高盐。大量学者发现超临界水热燃烧可以在相对温和的反应温度(700–800 °C)与更短的停留时间(几分钟甚至几秒钟)下彻底去除几乎所有污染物,包括顽固化合物或者反应速率控制中间产物,如污泥^[69]、喹啉^[70]、萘^[6]、甲苯^[35]、乙酸^[29]和氨氮^[29]等等。芳香族化合物和含氮有机物常被认为是难处理物质, Ren 等^[70]开展了典型含氮有机物喹啉的超临界水氧化与超临界水热燃烧研究,喹啉浓度为 1–10 wt.% 时反应过程的升温曲线与产物分布如图 19 所示。在 450 °C 预热温度下,当喹啉浓度为 10 wt.% 时,检测到有大约 100 °C 左右的温度突升,表明一定浓度的喹啉可自发产生超临界水热火焰,且 CO_2 产率远高于其余浓度工况。进一步地对比 1 wt.% 和 10 wt.% 喹啉浓度下 CO_2 产率可知,前者需在 510 °C 的预热温度下,经过 10 min 才能达到 CO_2 的最大产率 0.63,而后者仅需在 450 °C 的预热温度下,经过 3 min 即可达到 0.85 的 CO_2 产率。该现象被归结于反应物燃烧放热提高了反应温度,进而使吡啶开环反应等反应速率控制步骤得到提高,从而在相对温和的预热温度与较短的反应时间内实现了喹啉高效降解。

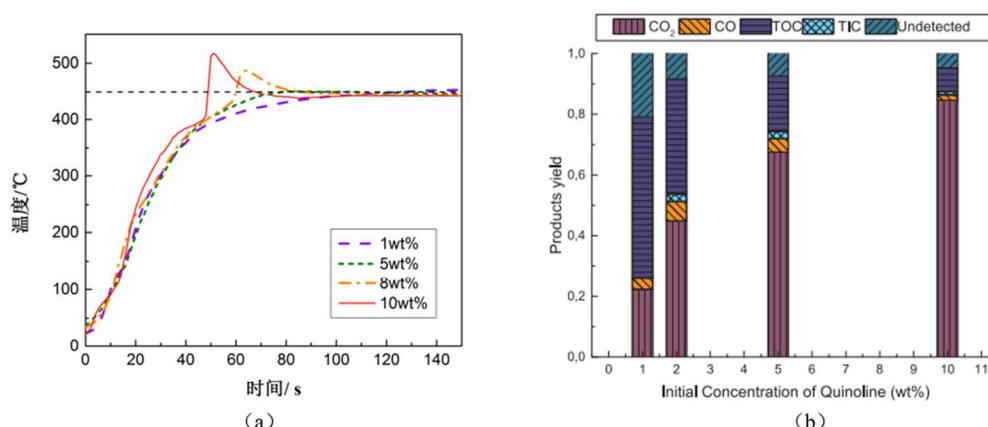


图 19. (a) 不同浓度喹啉超临界水氧化/燃烧升温曲线; (b) 不同浓度喹啉超临界水氧化/燃烧产物分布^[70]。

Figure 19. (a) Temperature rise curve of quinoline supercritical water oxidation/combustion with different concentrations; (b) Distribution of quinoline supercritical water oxidation/combustion products with different concentrations^[70].

对于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等无法自发燃烧产生超临界水热火焰的物质, 研究人员采取添加甲醇、乙醇等易反应的物质引发共氧化反应, 通过化学反应动力学与热力学两方面作用提高其降解率, Qian 等^[69]研究了 450–600 °C 条件下, 0%–20% 甲醇含量对污泥中的氨氮去除率的影响情况。结果表明, 各预热温度下, 甲醇存在时的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 残存量均低于无甲醇的情况, 当预热温度为 600 °C, 甲醇含量为 20% 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 残存量低于 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zhang 等^[71]认为甲醇等容易反应的物质通过式 (6) – (9) 率先产生大量 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H_2O_2 和 $\text{OH}\cdot$ 等自由基, 而 $\text{OH}\cdot$ 则进一步与 NH_3 发生反应, 缩短了 NH_3 反应的诱导时间, 促进了 NH_3 的降解效率。总的来说, 甲醇通过生成的 $\text{OH}\cdot$ 加速了氨的反应。据 Zhang 等^[71]研究报道, 当甲醇浓度为 800 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 预热温度为 415 °C, 氧化系数为 1.5 时, 管式反应器进口温度迅速上升 500 °C 左右, 且至 NH_3 转化率高达 97.5%, 接近完全转化。该现象说明, 浓度相对较高甲醇在反应器内迅速氧化释放大量热量, 加速了 NH_3 的降解效率。在 Zhang 等^[72]的另一篇文献中也观察到 NH_3 与甲醇混合物在反应器入口处有 100 °C 左右的温升, 表明 NH_3 与甲醇的混合物发生了超临界水热燃烧, 使 NH_3 的转化率达到 98%。



超临界水氧化技术可实现其近 80% 共 37 种 157 类危废的高效降解, 包括制药行业、化工行业、石油开采及炼化等行业产生的母液、有机溶剂、废液及污泥等, 其市场空间巨大, 超过 1000 亿元。在有机废物处理领域, 超临界水热燃烧技术被视为超临界水氧化技术的升级版, 其具有更短的反应时间、物料低温入射、避免盐沉积与腐蚀等优势。因此, 超临界水热燃烧技术将更加可靠, 投资运行成本更低, 经济效益更好, 是高浓高盐有机废物高效处理的未来重点发展方向。

4.2. 化石能源清洁利用与转化

中国化石能源资源禀赋呈现出“富煤、少油、缺气”的特征, 其决定了中国以煤炭为主的能源结构在短期内难以得到根本的改变。中国提出了“力争 2030 年前实现碳达峰”与“2060 年前实现碳中和”的“双碳”目标, 其对传统化石能源绿色低碳转型发展提出了迫切的要求。因此, 对传统化石能源燃烧产生的 CO_2 进行捕集、利用与封存, 以及将传统化石能源转化为绿色、清洁的能源, 是实现“双碳”目标的重要手段。

Fujie 等^[73]的研究表明,褐煤在超临界水氧化过程中, C、H、O、N 等元素可以被完全转化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等绿色、无污染物质, S 元素在充足的时间下转化为 SO_4^{2-} , 并且反应过程中无粉尘等污染物向大气中排放。因此, 超临界水热燃烧技术可取消常规煤炭燃烧中必需的尾气脱硫、脱硝工艺, 并且以更低的成本实现 CO_2 捕集, 其在煤炭清洁利用领域具有极大的潜力。马红和^[74]以煤气化后的固体产物半焦作为研究对象, 探索了其在超临界水中的氧化/燃烧机理与过程, 发现反应仅在颗粒表面沿径向进行, 并且半焦颗粒氧化产热与向环境传热同步进行。对反应控制步骤进一步研究可知, 在半焦颗粒表面温度低于 970 K 和高于 1090 K 时, 反应控制步骤分别为半焦表面的氧化燃烧反应和氧气从超临界水向半焦颗粒传质的过程, 970 K–1090 K 的范围内, 化学反应与扩散共同控制燃烧反应。研究结果表明, 提高超临界水温度、氧气浓度、挥发分含量和减小粒径, 均有利于半焦着火。半焦能够着火的临界条件为超临界水温度 798 K、氧气浓度 7.97 wt.%、粒径 168 μm 、挥发分含量 10 wt.%。Bermejo 等^[75]提出了一种煤炭超临界水氧化发电系统, 其原理图如图 20 所示, 煤经过粉碎后与 375 °C, 30 MPa 的空气和水混合, 在超临界水氧化反应器内发生超临界水氧化反应, 产生的高温高压多元热流体(组分包括 H_2O 、 CO_2 、 N_2) 在透平内膨胀做功, 随后经过冷凝器、闪蒸罐降低至常温常压。研究结果表明, 该系统产生 650 °C, 30 MPa 参数的多元流体时的净能量效率为 37%, 引入再热时可进一步提高到 40%, 分别比 Bermejo 等^[75]所构建的以加压流化床锅炉为核心设备的再热发电系统(床锅炉床层含煤量 10%、压力 1.2 MPa、进口温度 300 °C、出口温度 830 °C) 的净能量效率提高了 4% 和 8% 以上。

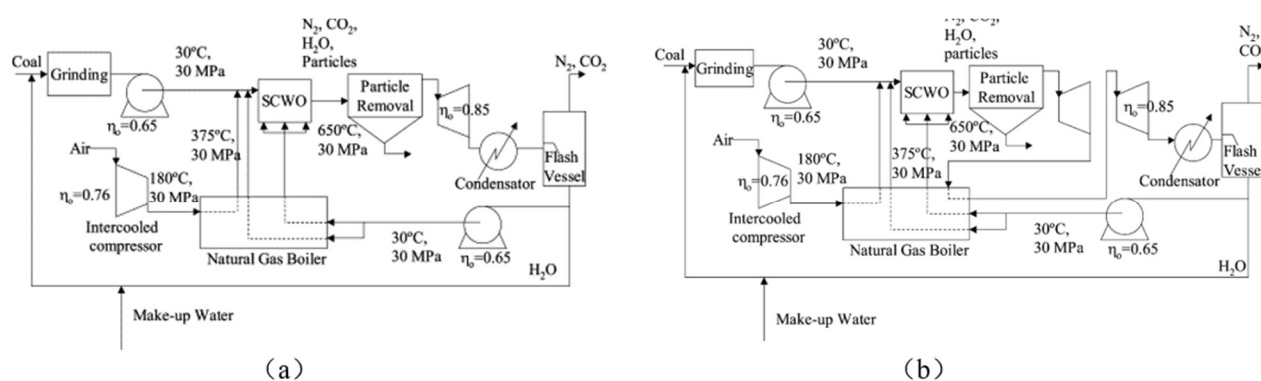


图 20. 煤炭超临界水氧化发电系统原理图^[75]。(a) 煤炭超临界水氧化发电系统; (b) 煤炭超临界水氧化再热发电系统。
Figure 20. Schematic diagram of coal supercritical water oxidation power generation system^[75]. (a) Coal supercritical water oxidation power generation system; (b) Coal supercritical water oxidation reheat power generation system.

值得注意的是, 为了将反应物加热至超临界温度, 超临界水氧化发电系统中设置了天然气炉。与超临界水氧化相比, 超临界水热燃烧具有相对较高的反应温度与更多的反应放热。因此, 煤炭超临界水热燃烧发电系统可通过回热与再热的方法将反应物加热至反应温度, 无需再额外消耗能量。西安交通大学王树众团队提出的一种超临界水热燃烧发电系统原理图如图 21 所示^[76], 超临界水热燃烧产生多元热流体中的气相与液相组分通过气液分离器分离, CO_2 、 N_2 等气相组分通过高压透平与低压透平做功, 高温液相产物主要负责对空气、给水的预热以及高压缸乏汽的再热。

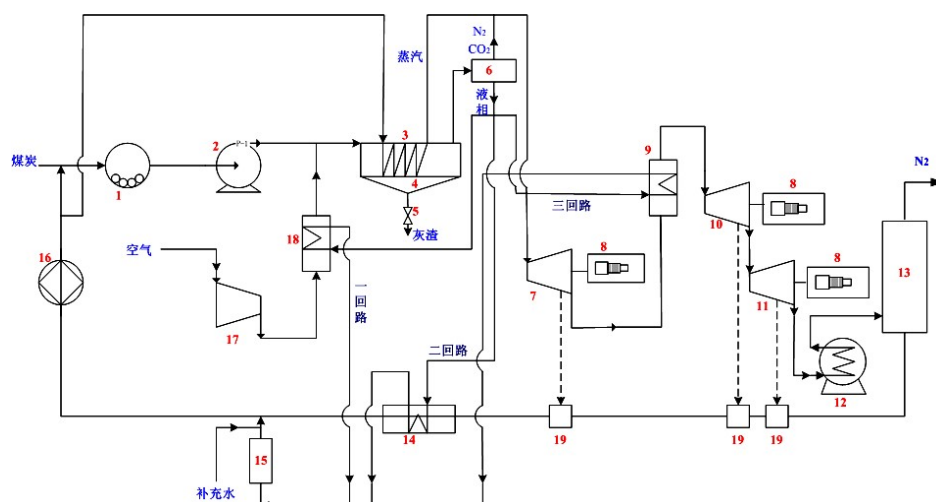


图 21. 煤的超临界水热燃烧耦合发电系统原理图^[76]。1. 磨煤机；2. 料浆泵；3. 水热燃烧系统；4. 灰斗；5. 阀门；6. 气液分离器；7. 高压透平；8. 发电机；9. 再热器；10. 中压透平；11. 低压透平；12. 凝汽器；13. CO₂回收装置；14. 给水预热器；15. 反应液再处理装置；16. 循环泵；17. 空压机；18. 空气预热器；19. 抽汽回热装置。

Figure 21. Schematic diagram of coal's supercritical hydrothermal combustion coupled power generation system^[76]. 1. Coal grinder; 2. Slurry pump; 3. Hydrothermal combustion system; 4. Ash hopper; 5. Valve; 6. Gas-liquid separator; 7. High-pressure turbine; 8. Generator; 9. Reheat; 10. Medium pressure turbine; 11. Low pressure turbine; 12. Condenser; 13. CO₂ recovery device; 14. Feed water preheater; 15. Reactant liquid reprocessing device; 16. Circulation pump; 17. Empty Press; 18. Air preheater; 19. Extraction steam recuperation device

将煤炭通过气化反应转化为氢气是另一种煤炭清洁利用形式。超临界水气化技术不仅可以将物料中的 H 元素转化为氢，而且将水中的部分 H 元素转化为氢，因此具有较高的制氢效率。对于煤的超临界水气化制氢，即使没有催化剂，产氢率可以达到 180%^[77]。由于气化制氢的原理与工艺流程，一般的地上煤气化制氢将不可避免地产生并排放大量 CO₂。因此，Zhang 等^[78]提出了一种新型的超临界水热燃烧辅助原位煤炭气化制氢技术，原理图如图 22 所示。该技术利用可再生能源产生亚/超临界水，进一步将其与氧化剂、辅助燃料注入地下，使部分煤炭在地下发生超临界水热燃烧。超临界水热燃烧产生的超临界水与 CO₂ 携带着大量热量，一方面加热剩余煤炭，使其裂解形成焦炭，另一方面与焦炭发生气化反应产生 H₂、CO 等气体。气相产物中的 H₂ 可以通过 H₂ 透膜等装置被分离采集，而气化过程中产生的 CO₂、废水、灰分等物质则可以直接封存在地下，实现了低成本的碳封存的同时也降低了地表环境污染风险。Zhang 等^[78]基于能量等级和吉布斯自由能最小化理论，讨论了可再生能源能级、反应温度、辅助燃料种类、化石燃料种类、燃烧系数以及亚/超临界水对于系统能级变化和产氢率的影响。研究表明，盲目地提高反应温度和可再生能源的投入反而会导致系统运行成本增加、地下煤炭开采量下降以及超临界水热火焰不稳定；在注入的超临界水温度为 873 K，燃烧系数为 0.2，含水率为 90 wt.% 条件下，采用煤和石油焦制氢的 CO₂ 排放量达到最低，分别为 5.7 kgCO₂·kgH₂⁻¹ 和 3.9 kgCO₂·kgH₂⁻¹，远低于传统煤气化制氢工艺的 19–24 kgCO₂eq·kgH₂⁻¹，符合中国氢能联盟提出的“低碳氢气”（排放小于 14.51 kgCO₂eq·kgH₂⁻¹）与“清洁氢气”（排放小于 4.90 kgCO₂eq·kgH₂⁻¹）标准^[79]。

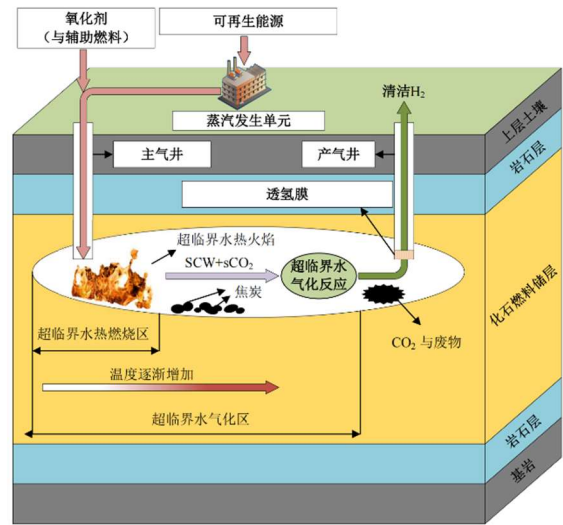


图 22. 超临界水热燃烧辅助原位煤炭气化制氢系统原理图^[78]。

Figure 22. Schematic diagram of the supercritical hydrothermal combustion-assisted in-situ coal gasification hydrogen production system^[78].

4.3. 实现深层井下或海底稠油超级热采

根据英国石油公司的《BP 世界能源统计年鉴 2022》，2021 年世界石油消耗超过 48.2 亿吨，较 2020 石油消耗量增长 6.1%，根据预测，在 2050 前石油消耗量仍将保持上升趋势。全球石油资源需求量持续增长，导致常规原油储量逐渐枯竭，非常规稠油资源开始成为石油资源开发重点。稠油具有粘度大，密度高的特点，通常情况下，其粘度大于 50 MPa·s，密度大于 0.92 g·cm⁻³。与常规原油相比，稠油轻馏分含量少，胶质、沥青质含量高，其中的 O、S、N 等杂原子与稠油中过渡金属离子形成配合物导致稠油中分子聚集^[80]，使其粘度进一步升高，导致其开采面临着极大的挑战。另外，随着稠油开采往深井、超深井以及海洋拓展，注气锅炉占地面积大、热损失高的劣势更为突出，难以满足工程需要。因此，不受井深限制、不受地域限制以及蒸汽产生效率高的井下直接产生蒸汽技术的研发迫在眉睫。

超临界水热燃烧型多元热流体发生技术应用于稠油热采领域原理如图 23 所示，其核心设备为超临界水热燃烧反应装置，紧凑的结构可以使其选择放在井上或在井下^[81]。在应用过程中，可以将油田中大量存在的含油废水作为燃料，以空气或氧气作为氧化剂，在反应装置内发生超临界水热燃烧反应，产生的 CO₂、H₂O 等元热流体直接注入油层。与常规稠油热采方式相比，超临界水热燃烧型多元热流体发生技术具有如下优势：1) 反应装置热效率高，无排烟热损失，可实现分子间直接换热；2) 燃烧产生的多元热流体中 H₂O 携带大量热量对稠油进行加热降粘，CO₂ 等气体则溶于原油，降低界面张力，进一步增强稠油流动性，从而实现稠油增产；3) 燃料适应性强，可以直接燃烧油田中大量存在的含油废水，节省燃料成本的同时取消了废水净化费用；4) 装置结构紧凑，适用于海上开采平台等环境，甚至可放入井下，突破应用深度限制，实现深层稠油增产。

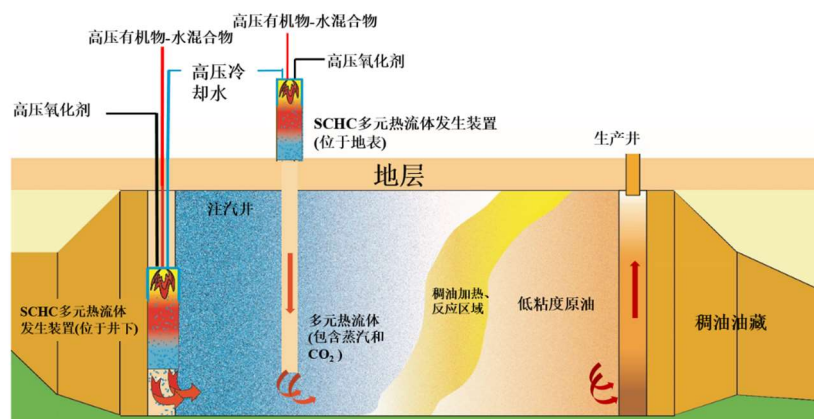


图 23. 超临界水热燃烧型多元热流体发生技术原理图^[81]。

Figure 23. Schematic diagram of supercritical hydrothermal combustion multi-element thermal fluid generation technology^[81].

在前期研究中, 西安交通大学王树众与李艳辉团队开发了结合超临界水热燃烧的井下复合热流体反应器^[82,83], 如图 24(a)所示。超临界的燃料与氧化剂进入反应器内, 通过热自燃与强迫点火方式产生超临界水热火焰, 进而产生开采稠油所需的多元热流体。当前, 该团队已经建造了一台设计压力与温度分别为 30 MPa 和 650 °C 的超临界水热燃烧型多元热流体发生装置, 如图 24(b)所示。该装置额定负荷为每小时产生 0.3 t、25 MPa、450 °C 的多元热流体, 已达到稠油热采领域中试装置规模。本团队内 Geng 等^[84]将该反应器化简为二维模型, 并系统地研究了燃料流量、燃料浓度、反应器初始温度、反应压力和氧化剂温度对甲醇/氧气超临界水热燃烧着火的影响, 研究表明, 燃料浓度从 10 wt% 增加到 60 wt%, 点火温度由 723 K 下降到 698 K (如图 25 所示), 与 Steeper^[5]和 Zhang 等^[31]的研究结果相近。燃料质量流量从 24 kg·h⁻¹ 增加到 1080 kg·h⁻¹, 点火温度大幅升高了 398 K。氧气温度与反应压力均存在使点火温度达到最低的最优值。该研究为热液燃烧器的放大设计和点火操作提供了重要参考。目前, 该团队正在搭建与该装置配套的综合示范研究平台, 将在后期开展超临界水热燃烧型多元热流体发生技术的着火特性与机理、熄火特性与机理等相关研究, 为该技术应用于工程中提高技术与理论指导。

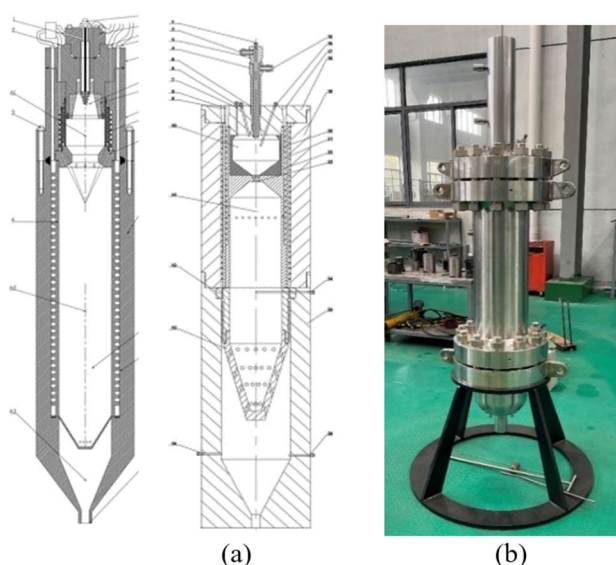


图 24. 西安交通大学王树众教授团队开发的超临界多元热流体发生器: (a) 部分发生器开发方案^[82,83]; (b) 代表性实物。

Figure 24. Supercritical multi-element thermal fluid generator developed by the team of Professor Wang Shuzhong of Xi'an Jiaotong University: (a) Partial generator development plan^[82,83]; (b) Representative object.

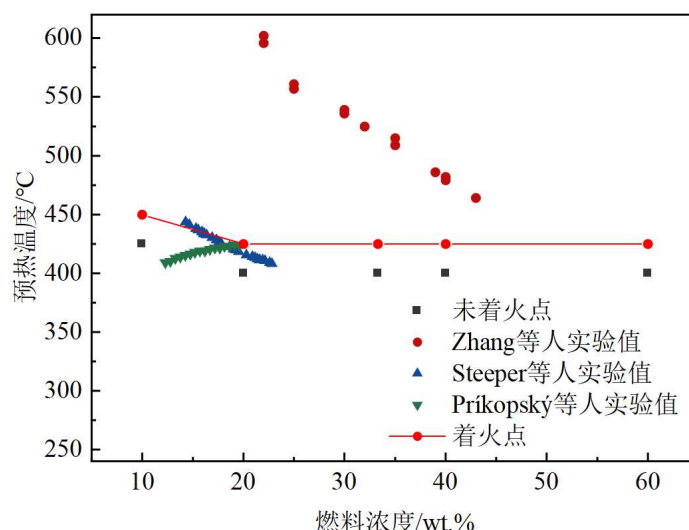


图 25. $0.3 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ 超临界水热燃烧型多元热流体发生装置着火温度与燃料浓度关系数值模拟结果^[5,84].

Figure 25. Numerical simulation results of the relationship between ignition temperature and fuel concentration of a $0.3 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ supercritical hydrothermal combustion multi-element thermal fluid generating device^[5,84].

5. 结论与展望

超临界水热燃烧技术是一种利用超临界水优异的反应与溶剂特性, 可实现分子间直接传热的新型均相燃烧技术。由于超临界水热燃烧具有燃料适应性强、反应速率快、产物绿色无污染等独特优势, 其为实现传统化石能源清洁利用、稠油高效开采以及高浓度有机污染物无害化处理等问题提供了崭新的途径, 得到了各有关领域的广泛关注。

当前超临界水热燃烧实验研究主要集中在利用间歇式与连续式装置探索超临界水热燃烧宏观特性, 如着火温度、熄火温度以及火焰传播速度等。常用的热自燃点火方式通常需要将反应物加热至 400°C 左右的超临界温度, 而利用点火装置进行强迫点火时, 燃料甚至可以在 23°C 下进入反应器并产生超临界水热火焰。这意味着强迫点火技术可以大幅减少预热反应物消耗的能量, 对推动超临界水热燃烧应用具有重要意义。熄火温度是超临界水热火焰传播速度与物料流速匹配关系的宏观表现, 火焰稳定燃烧的本质在于选择合适的反应物流速以与超临界水热火焰传播速度匹配。

建立正确的数值模型是进一步阐述超临界水热燃烧微观机理的必要条件。与总包反应相比, 详细化学反应动力学模型理论性强、外推性好, 可以更加详细地阐释了超临界水热燃烧过程中有机物的反应机理。为反映超临界水热火焰在高压条件下的真实燃烧情况, 需采用真实气体状态方程代替理想气体状态方程, 考虑对反应物的热力学参数和输运参数进行修正。值得注意的是, 超临界水热燃烧通常处于湍流状态, 着火、燃烧、熄火是湍流与化学反应交互作用的结果, 仅单独考虑湍流混合或化学反应对燃烧的影响无法涵盖超临界水热火焰的全生命周期, 需同时考虑湍流混合与反应对燃烧的影响。

当前, 超临界水热燃烧应用仍面临着一些瓶颈。首先, 强迫点火技术可有效减少点火耗能, 降低着火对预热燃料依赖性, 目前关于超临界水热燃烧强迫点火的研究仍不足, 无法定量阐述反应物跨越临界点后密度、比热容、导热系数、粘度等物性参数剧烈变化对着火机理的影响。其次, 由于超临界水热燃烧反应器结构十分紧凑, 导致截面热负荷与容积热负荷远超常规锅炉等燃烧装置推荐值。例如, Stathopoulos^[9]和 Meier 等^[37]研究所用的冷壁式反应器设计功率为 120 kW , 其截面热负荷与容积热负荷分别为 $15.2 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $20.6 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-3}$ 。当前尚无明确的设计准则, 指导超临界水热燃烧

反应器尺寸设计。第三,超临界水热燃烧具有高温、高压、高氧的特点,对反应器防腐工作提出了严格的要求。防止超临界水热燃烧反应器发生腐蚀是当前研究的热点,对推进超临界水热燃烧技术应用具有重要意义。

作者贡献

原稿准备、撰写与编辑,李艳辉与李紫成具有同等贡献;概念与方法,王树众、李艳辉;数据整理,段远望、刘慧;审阅、校对,李艳辉、任萌萌。所有作者已阅读并同意手稿的出版版本。

资金

本研究获得了国家自然科学基金委员会(资助编号 52176162, 22008190, 22378322)与中国博士后科学基金会(资助编号 2022M722526)的资助。

利益冲突

作者声明,作者间没有可能会影响本文所报道的工作的已知的竞争经济利益或个人关系。

参考文献

1. National Bureau of Statistics. Statistical bulletin of the national economic and social development of the People's Republic of China in 2022 (Chinese). *China Statistics* 2023; 3: 12–29.
2. Liu S, Chang Z, Liu J. Key technologies and prospect for in-situ gasification mining of deep coal resources. *Journal of Mining Science and Technology* 2021; 6(3): 261–270. doi: 10.19606/j.cnki.jmst.2021.03.002
3. Huang S, Cao M, Cheng L. Experimental study on the mechanism of enhanced oil recovery by multi-thermal fluid in offshore heavy oil. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2018; 122: 1074–1084. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.049
4. Schilling W, Franck EU. Combustion and diffusion flames at high pressures to 2000 bar. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1988; 92(5): 631–636. doi: 10.1002/bbpc.198800149
5. Steeper RR, Rice SF, Brown MS, et al. Methane and methanol diffusion flames in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 1992; 5(4): 262–268. doi: 10.1016/0896-8446(92)90017-e
6. Sobhy A, Guthrie RIL, Butler IS, et al. Naphthalene combustion in supercritical water flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 2009; 32(2): 3231–3238. doi: 10.1016/j.proci.2008.06.173
7. Meier T, Schuler MJ, Stathopoulos P, et al. Hot surface ignition and monitoring of an internal oxygen–ethanol hydrothermal flame at 260 bar. *The Journal of Supercritical Fluids* 2017; 130: 230–238. doi: 10.1016/j.supflu.2016.09.015
8. Wellig B, Weber M, Lieball K, et al. Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009; 49(1): 59–70. doi: 10.1016/j.supflu.2008.11.021
9. Stathopoulos P, Ninck K, von Rohr PR. Hot-wire ignition of ethanol–oxygen hydrothermal flames. *Combustion and Flame* 2013; 160(11): 2386–2395. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.05.006
10. Bermejo MD, Cabeza P, Queiroz JPS, et al. Analysis of the scale up of a transpiring wall reactor with a hydrothermal flame as a heat source for the supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids* 2011; 56(1): 21–32. doi: 10.1016/j.supflu.2010.11.014
11. Bermejo MD, Jiménez C, Cabeza P, et al. Experimental study of hydrothermal flames formation using a tubular injector in a refrigerated reaction chamber. Influence of the operational and geometrical parameters. *The Journal of Supercritical Fluids* 2011; 59: 140–148. doi: 10.1016/j.supflu.2011.08.009
12. Cabeza P, Silva Queiroz JP, Criado M, et al. Supercritical water oxidation for energy production by hydrothermal flame as internal heat source. Experimental results and energetic study. *Energy* 2015; 90: 1584–1594. doi: 10.1016/j.energy.2015.06.118
13. Hicks MC, Hegde UG, Kojima JJ. Hydrothermal ethanol flames in Co-flow jets. *The Journal of Supercritical Fluids* 2019; 145: 192–200. doi: 10.1016/j.supflu.2018.12.010
14. Xu D, Wang S, Huang C, et al. Transpiring wall reactor in supercritical water oxidation. *Chemical Engineering Research and Design* 2014; 92(11): 2626–2639. doi: 10.1016/j.cherd.2014.02.028
15. Cui C, Li Y, Wang S, et al. Review on an advanced combustion technology: Supercritical hydrothermal combustion. *Applied Sciences* 2020; 10(5): 1645. doi: 10.3390/app10051645

16. Shaw RW. Supercritical water a medium for chemistry. *Chemical Engineering News* 1991; 69(51): 26–39. doi: 10.1021/cen-v069n051.p026
17. Huang G. Properties of water in supercritical state (Chinese). *Northwest China Electric Power* 2004; 4: 82–84, 86.
18. Liu X, Guo Y, Lin L. Application of super (sub)critical water in chemical reactions (Chinese). *Inner Mongolia Petrochemical Industry* 2008; 3: 34–37.
19. Tian Y, Feng J, Qin Y, et al. Properties of supercritical water and its application in chemical reactions (Chinese). *Chemistry (Huaxue Tongbao)* 2002; 6: 396–402.
20. Yang K, Xu M, Lin C. Physical and chemical properties of supercritical water (Chinese). *Journal of Zhejiang University of Technology* 2001; 4: 66–70.
21. Zhang L, Chen L, Zhao X, et al. Properties of supercritical water and its application. *Chemical Industry and Engineering* 2003; 20(1): 33–38, 54.
22. Augustine C, Tester JW. Hydrothermal flames: From phenomenological experimental demonstrations to quantitative understanding. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009; 47(3): 415–430. doi: 10.1016/j.supflu.2008.10.003
23. Reddy SN, Nanda S, Hegde UG, et al. Ignition of hydrothermal flames. *RSC Advances* 2015; 5(46): 36404–36422. doi: 10.1039/c5ra02705e
24. Jiang Z, Li Y, Wang S, et al. Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes. *Applied Sciences* 2020; 10(14): 4937. doi: 10.3390/app10144937
25. Henrikson JT, Grice CR, Savage PE. Effect of water density on methanol oxidation kinetics in supercritical water. *The Journal of Physical Chemistry A* 2006; 110(10): 3627–3632. doi: 10.1021/jp057184u
26. Richard Holgate H, Tester JW. Fundamental kinetics and mechanisms of hydrogen oxidation in supercritical water. *Combustion Science and Technology* 1993; 88(5–6): 369–397. doi: 10.1080/00102209308947245
27. Fujii T, Hayashi R, Kawasaki S, et al. Water density effects on methanol oxidation in supercritical water at high pressure up to 100 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids* 2011; 58(1): 142–149. doi: 10.1016/j.supflu.2011.04.004
28. Boock LT, Klein MT. Lumping strategy for modeling the oxidation of C1–C3 alcohols and acetic acid in high-temperature water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1993; 32(11): 2464–2473. doi: 10.1021/ie00023a004
29. Cabeza P, Bermejo MD, Jiménez C, et al. Experimental study of the supercritical water oxidation of recalcitrant compounds under hydrothermal flames using tubular reactors. *Water Research* 2011; 45(8): 2485–2495. doi: 10.1016/j.watres.2011.01.029
30. Zhang J, Wang S, Xu D, et al. Kinetics study on hydrothermal combustion of methanol in supercritical water. *Chemical Engineering Research and Design* 2015; 98: 220–230. doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.002
31. Zhang F, Zhang Y, Xu C, et al. Experimental study on the ignition and extinction characteristics of the hydrothermal flame. *Chemical Engineering & Technology* 2015; 38(11): 2054–2066. doi: 10.1002/ceat.201300571
32. Bermejo MD, Cabeza P, Bahr M, et al. Experimental study of hydrothermal flames initiation using different static mixer configurations. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009; 50(3): 240–249. doi: 10.1016/j.supflu.2009.06.010
33. Sobhy A, Butler IS, Kozinski JA. Selected profiles of high-pressure methanol–air flames in supercritical water. *Proceedings of the Combustion Institute* 2007; 31(2): 3369–3376. doi: 10.1016/j.proci.2006.07.253
34. Reddy SN, Nanda S, Kumar P, et al. Impacts of oxidant characteristics on the ignition of n-propanol–air hydrothermal flames in supercritical water. *Combustion and Flame* 2019; 203: 46–55. doi: 10.1016/j.combustflame.2019.02.004
35. Hirth Th, Franck EU. Oxidation and hydrothermolysis of hydrocarbons in supercritical water at high pressures. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1993; 97(9): 1091–1097. doi: 10.1002/bbpc.19930970905
36. Savage PE. Organic chemical reactions in supercritical water. *Chemical Reviews* 1999; 99(2): 603–622. doi: 10.1021/cr9700989
37. Meier T, Stathopoulos P, von Rohr PR. Hot surface ignition of oxygen–ethanol hydrothermal flames. *The Journal of Supercritical Fluids* 2016; 107: 462–468. doi: 10.1016/j.supflu.2014.11.012
38. Wellig B, Lieball K, von Rohr Rudolf. Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source. *Journal of Supercritical Fluids* 2005; 34(1): 35–50. doi: 10.1016/j.supflu.2004.07.003
39. Zhang F, Chen S, Xu C, et al. Experimental study on the effects of operating parameters on the performance of a transpiring-wall supercritical water oxidation reactor. *Desalination* 2012; 294: 60–66. doi: 10.1016/j.desal.2012.03.013
40. Zhang F, Xu C, Zhang Y, et al. Experimental study on the operating characteristics of an inner preheating transpiring wall reactor for supercritical water oxidation: Temperature profiles and product properties. *Energy* 2014; 66: 577–587. doi: 10.1016/j.energy.2014.02.003

41. Bermejo MD, Fdez-Polanco F, Cocero MJ. Experimental study of the operational parameters of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids* 2006; 39(1): 70–79. doi: 10.1016/j.supflu.2006.02.006
42. Serikawa R. Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: Investigation in a pilot scale continuous reactor. *Fuel* 2002; 81(9): 1147–1159. doi: 10.1016/s0016-2361(02)00015-7
43. Cabeza P, Queiroz JPS, Arca S, et al. Sludge destruction by means of a hydrothermal flame. Optimization of ammonia destruction conditions. *Chemical Engineering Journal* 2013; 232: 1–9. doi: 10.1016/j.cej.2013.07.040
44. Prikopský K. *Characterization of Continuous Diffusion Flames in Supercritical Water* [PhD thesis]. ETH Zurich; 2007.
45. Schanzenbächer J, Taylor JD, Tester JW. Ethanol oxidation and hydrolysis rates in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 2002; 22(2): 139–147. doi: 10.1016/s0896-8446(01)00119-x
46. Vogel F, Blanchard JLD, Marrone PA, et al. Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 2005; 34(3): 249–286. doi: 10.1016/j.supflu.2003.12.018
47. Ren M. *Research on Supercritical Hydrothermal Combustion Mechanism Using Reaction Kinetics Coupled Flow Model* [PhD thesis]. Xi'an Jiaotong University; 2019.
48. Brock EE, Savage PE. Detailed chemical kinetics model for supercritical water oxidation of C1 compounds and H2. *AIChE Journal* 1995; 41(8): 1874–1888. doi: 10.1002/aic.690410806
49. Baulch DL, Cobos CJ, Cox RA, et al. Evaluated kinetic data for combustion modelling. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1992; 21(3): 411. doi: 10.1063/1.555908
50. Baulch DL, Cobos CJ, Cox RA, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1994; 23(6): 847–848. doi: 10.1063/1.555953
51. Rice SF, Croiset E. Oxidation of simple alcohols in supercritical water III. Formation of intermediates from ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000; 40(1): 86–93. doi: 10.1021/ie000372g
52. Marinov NM. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics* 1999; 31(3): 183–220. doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:3<183::AID-KIN3>3.0.CO;2-X
53. Ploeger JM, Green WH, Tester JW. Co-oxidation of methylphosphonic acid and ethanol in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 2006; 39(2): 239–245. doi: 10.1016/j.supflu.2006.03.003
54. Ren M, Wang S, Zhang J, et al. Characteristics of methanol hydrothermal combustion: Detailed chemical kinetics coupled with simple flow modeling study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017; 56(18): 5469–5478. doi: 10.1021/acs.iecr.7b00886
55. Li L, Chen P, Gloyna EF. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE Journal* 1991; 37(11): 1687–1697. doi: 10.1002/aic.690371112
56. Hayashi R, Onishi M, Sugiyama M, et al. Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model. *The Journal of Supercritical Fluids* 2007; 40(1): 74–83. doi: 10.1016/j.supflu.2006.04.006
57. Ploeger JM, Green WH, Tester JW. Co-oxidation of ammonia and ethanol in supercritical water, part 2: Modeling demonstrates the importance of H₂NNO_x. *International Journal of Chemical Kinetics* 2008; 40(10): 653–662. doi: 10.1002/kin.20345
58. Benjamin KM, Savage PE. Detailed chemical kinetic modeling of methylamine in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005; 44(26): 9785–9793. doi: 10.1021/ie050926l
59. Dinero JL, Howard JB, Green WH, et al. Analysis of an elementary reaction mechanism for benzene oxidation in supercritical water. *Proceedings of the Combustion Institute* 2000; 28(2): 1529–1536. doi: 10.1016/s0082-0784(00)80550-0
60. Gao Z, Wang H, Song C, et al. Real-fluid effects on laminar diffusion and premixed hydrothermal flames. *The Journal of Supercritical Fluids* 2019; 153: 104566. doi: 10.1016/j.supflu.2019.104566
61. Chung TH, Ajlan M, Lee LL, et al. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1988; 27(4): 671–679. doi: 10.1021/ie00076a024
62. Narayanan C, Frouzakis C, Boulouchos K, et al. Numerical modelling of a supercritical water oxidation reactor containing a hydrothermal flame. *The Journal of Supercritical Fluids* 2008; 46(2): 149–155. doi: 10.1016/j.supflu.2008.04.005
63. Sierra-Pallares J, Teresa Parra-Santos M, García-Serna J, et al. Numerical modelling of hydrothermal flames. Micromixing effects over turbulent reaction rates. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009; 50(2): 146–154. doi: 10.1016/j.supflu.2009.05.001
64. Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. McGraw-Hill; 2001.
65. Hjertager LK, Hjertager BH, Solberg T. CFD modelling of fast chemical reactions in turbulent liquid flows. *Computers & Chemical Engineering* 2002; 26(4–5): 507–515. doi: 10.1016/s0098-1354(01)00799-2
66. Mathur GP, Thodos G. The self-diffusivity of substances in the gaseous and liquid states. *AIChE Journal* 1965; 11(4): 613–616. doi: 10.1002/aic.690110411

67. Zhang J, Ren M, Li Y, et al. Continuous supercritical hydrothermal combustion experimental and burner structure optimization simulation study. *Chemical Engineering Research and Design* 2022; 188: 69–80. doi: 10.1016/j.cherd.2022.09.039
68. Song C. *Direct Numerical Simulation Study of Supercritical Hydrothermal Combustion* (Chiense) [PhD thesis]. Zhejiang University; 2020.
69. Qian L, Wang S, Ren M, et al. Co-oxidation effects and mechanisms between sludge and alcohols (methanol, ethanol and isopropanol) in supercritical water. *Chemical Engineering Journal* 2019; 366: 223–234. doi: 10.1016/j.cej.2019.02.046
70. Ren M, Wang S, Yang C, et al. Supercritical water oxidation of quinoline with moderate preheat temperature and initial concentration. *Fuel* 2019; 236: 1408–1414. doi: 10.1016/j.fuel.2018.09.091
71. Zhang J, Li P, Lu J, et al. Supercritical water oxidation of ammonia with methanol as the auxiliary fuel: Comparing with isopropanol. *Chemical Engineering Research and Design* 2019; 147: 160–170. doi: 10.1016/j.cherd.2019.05.010
72. Zhang J, Li P, Lu J, et al. Supercritical hydrothermal combustion of nitrogen-containing compounds in a tubular reactor. *Fuel* 2020; 275: 117889. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117889
73. Fujie M, Inui A, Anjo KJ, et al. Study of combustion behavior of brown coal in supercritical water. *High Pressure Research* 2001; 20(1–6): 385–392. doi: 10.1080/08957950108206186
74. Ma H. *Research on Basic Issues of Coal Supercritical Water Gasification Coupled Hydrothermal Combustion Power Generation System* (Chiense) [PhD thesis]. Xi'an Jiaotong University; 2013.
75. Bermejo MD, Cocero MJ, Fernández-Polanco F. A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water. *Fuel* 2004; 83(2): 195–204. doi: 10.1016/s0016-2361(03)00256-4
76. Liang W. *Research on the Hydrothermal Combustion of Coal in Supercritical Water* [Master's thesis]. Xi'an Jiaotong University; 2007.
77. Chen J, Wang L, Cheng Z, et al. Performance simulation and thermodynamics analysis of hydrogen production based on supercritical water gasification of coal. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021; 46(56): 28474–28485. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.097
78. Zhang F, Wang S, Duan Y, et al. Thermodynamic assessment of hydrothermal combustion assisted fossil fuel in-situ gasification in the context of sustainable development. *Fuel* 2023; 335: 127053. doi: 10.1016/j.fuel.2022.127053
79. Liu W, Wan Y, Xiong Y, et al. Green hydrogen standard in China: Standard and evaluation of low-carbon hydrogen, clean hydrogen, and renewable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022; 47(58): 24584–24591. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.193
80. Guo Y. Research progress of viscosity reduction of heavy oil. *Contemporary Chemical Industry* 2019; 48(1): 4.
81. He W, Li Z, Li Y, et al. Prospects of supercritical hydrothermal combustion as recovery technology for heavy oil reservoirs. *Geoenery Science and Engineering* 2023; 227: 211795. doi: 10.1016/j.geoen.2023.211795
82. Wang S, Xu H, Li Y, et al. A Supercritical Hydrothermal Combustion Steam Generator for Ultra-Deep Underground Heavy Oil Thermal Recovery (Chinese). China Patent 110617466A, 27 December 2019.
83. Wang S, Cui C, Li Y, et al. A Supercritical Hydrothermal Combustion Device Suitable for High-Viscosity Fuels (Chinese). China Patent CN110645555A, 3 January 2020.
84. Geng Y, Wang S, Zhang F, et al. Numerical investigations on hydrothermal flame characteristics of water-cooled hydrothermal burner. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2023; 21(10): 1225–1239. doi: 10.1515/ijcre-2023-0040

Review Article

Supercritical hydrothermal combustion: basic principles, characteristics and applications and development in energy and environment

Zicheng Li¹, Yanhui Li¹, Shuzhong Wang^{1,*}, Mengmeng Ren², Yuanwang Duan¹, Hui Liu¹

¹ Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi Province, China

² School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi Province, China

* Corresponding author: Shuzhong Wang, szwang@aliyun.com

Abstract: Supercritical hydrothermal combustion technology is a new homogeneous combustion technology with high potential in the fields of efficient removal of organic waste, clean utilization of conventional fossil energy, and efficient recovery of heavy oil. This manuscript reviews the literature related to supercritical hydrothermal combustion in recent years, and focuses on evaluating the current status of experimental and numerical simulation studies on the characteristics of supercritical hydrothermal combustion, as well as the latest progress in engineering. It is pointed out that the reduction of ignition temperature and extinction temperature is the key to promoting the application of supercritical hydrothermal combustion technology, and the consideration of the real-fluid effects and turbulence-reaction interactions can correctly reflect the combustion process. In addition, supercritical hydrothermal combustion technology, as a source of heat and reaction medium supply, can realize the efficient removal of highly concentrated organic wastewater, the clean combustion of coal and in-situ hydrogen production, as well as the thermal recovery of heavy oil by multi-thermal fluids. At present, supercritical hydrothermal combustion forced ignition technology, reactor design guidelines, and corrosion prevention of key equipment are still the focus of future research, which is of great significance to promote the application.

Keywords: supercritical hydrothermal combustion; combustion characteristics; numerical simulation; waste treatment; in-situ coal gasification; heavy oil thermal recovery