

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

# 黑液与造纸污泥超临界水共气化联合化学链制氢的模拟研究

易德昊<sup>1</sup>, 王庆霞<sup>2</sup>, 戴谨泽<sup>1</sup>, 熊勤钢<sup>1</sup><sup>1</sup>华南理工大学轻工科学与工程学院, 广东 广州 510641; <sup>2</sup>珠海科创环境资源有限公司, 广东 珠海 519070)

**摘要:** 针对制浆造纸工业中黑液 (BL) 和污泥 (PMS) 含水率高、常规热化学转化制氢工艺能效低的问题, 本文创新提出一种集成超临界水气化与合成气化学链重整的耦合制氢系统, 通过超临界水气化直接将高含水率原料转化为合成气, 再结合化学链二氧化碳内分离的特性和上下游热流集成管理, 在实现系统近自热运行的基础上制备高纯度氢气并捕集二氧化碳。使用 Aspen plus 构建了全流程热力学模型, 探究了系统自热运行的操作窗口, 评估了关键参数对氢气产率和系统能效的影响。模拟结果表明, 黑液原料含水率为 80 wt% 时, 若气化温度高于 600 °C, 需引入辅助燃料供热; 在较低的气化温度和原料含水率条件下, 系统表现出更好的性能, 在气化温度 400 °C 且黑液含水率 60 wt% 的条件下, 总能效和效率达到最高, 分别为 73.96% 和 62.66%; 针对共气化过程, 向黑液掺混造纸污泥, 掺混比由 0 提升至 50%, 研究发现掺混经脱水的造纸污泥可进一步提升系统能效, 掺混含水率 0 wt%、40 wt%、60 wt% 的造纸污泥能效分别提升 51.14%、36.86%、19.30%, 而直接掺混未脱水的造纸污泥则会导致系统能效降低 27.72%。本研究揭示了黑液与造纸污泥超临界水共气化-化学链重整制氢系统的热力学边界和能量分布特性, 为其工艺设计和反应器开发提供理论依据。

**关键词:** 黑液; 造纸厂污泥; 超临界水气化; 化学链制氢; 热力学模拟

中图分类号: TK 91

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-21

## Simulation of hydrogen production from black liquor and papermaking sludge through supercritical water co-gasification coupled with chemical looping

YI Dehao<sup>1</sup>, WANG Qingxia<sup>2</sup>, DAI Jinze<sup>1</sup>, XIONG Qingang<sup>1</sup><sup>1</sup>School of Light Industry and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China; <sup>2</sup>Zhuhai Kechuang Environmental Resources Co., Ltd., Zhuhai 519070, Guangdong, China)

**Abstract:** To address the challenges of high moisture content in black liquor (BL) and paper mill sludge (PMS) within the pulp and paper industry, as well as the low energy efficiency of conventional thermochemical hydrogen production processes, this paper innovatively proposes a coupled hydrogen production system integrating supercritical water gasification with syngas chemical looping reforming. This system directly converts high-moisture feedstock into syngas via SCWG and subsequently utilizes the in-situ CO<sub>2</sub> separation characteristics of CLR and upstream-downstream thermal integration to produce high-purity hydrogen and capture carbon dioxide, all while achieving near-autothermal operation. A comprehensive thermodynamic model of the entire process was established using Aspen Plus to investigate the operational windows for autothermal operation and evaluate the impact of key

收稿日期: 2026-03-09 修回日期: 2026-04-17

通信作者: 戴谨泽(1992—),男,博士,副教授, sd1474972@scut.edu.cn; 熊勤钢(1982—),男,博士,教授, qingangxiong@scut.edu.cn

第一作者: 易德昊(2002—),男,硕士研究生, 202421029689@mail.scut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22478126); 国家重点研发计划项目子课题(2023YFD2201902); 广东省高层次人才项目(2024QN11L401)

引用本文: 易德昊, 王庆霞, 戴谨泽, 熊勤钢. 黑液与造纸污泥超临界水共气化联合化学链制氢的模拟研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–21

Citation: YI Dehao, WANG Qingxia, DAI Jinze, XIONG Qingang. Simulation of hydrogen production from black liquor and papermaking sludge through supercritical water co-gasification coupled with chemical looping[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–21

parameters on hydrogen yield and system energy efficiency. Simulation results indicate that with a black liquor moisture content of 80 wt%, the introduction of auxiliary fuel is required for heating if the gasification temperature exceeds 600 °C. The system exhibits superior performance under conditions of lower gasification temperature and feedstock moisture content; the total energy efficiency and exergy efficiency reach their maximums of 73.96% and 62.66%, respectively, at a gasification temperature of 400 °C and a black liquor moisture content of 60 wt%. Regarding the co-gasification process, increasing the blending ratio of paper mill sludge to black liquor from 0 to 50% revealed that blending dewatered PMS can further enhance system energy efficiency. Specifically, blending PMS with moisture contents of 0 wt%, 40 wt%, and 60 wt% improved energy efficiency by 51.14%, 36.86%, and 19.30%, respectively, whereas directly blending undewatered PMS resulted in a 27.72% reduction in system energy efficiency. This study elucidates the thermodynamic boundaries and energy distribution characteristics of the black liquor and paper mill sludge supercritical water co-gasification and chemical looping reforming system, providing a theoretical basis for process design and reactor development.

**Keywords:** black liquor; paper mill sludge; supercritical water gasification; chemical looping hydrogen production; thermodynamic simulation

## 引 言

在全球能源和工业部门向低碳清洁化转型的背景下,由可再生资源(风光电、生物质)和有机固体废物制得的氢气(H<sub>2</sub>)是关键的能量载体和工业原料<sup>[1]</sup>。与传统的天然气重整和煤气化等制氢技术<sup>[2]</sup>相比,通过生物质或有机固废气化制氢不仅具有显著碳减排潜力,还能实现废物的大规模减量和资源化利用,因而受到学术界和工业界的广泛关注<sup>[3]</sup>。

制浆造纸工业在生产过程中会产生大量高含水率的副产物和有机固废<sup>[4]</sup>,主要包括黑液(Black liquor, BL)和造纸污泥(Paper mill sludge, PMS),每生产1吨纸浆会产生约7吨的黑液<sup>[5]</sup>,每生产1吨纸张则产生50至600千克的干污泥<sup>[6]</sup>。黑液富含制浆化学物质、木质素和半纤维素,具有较高的热值和有机碳含量,是造纸工业中最具能源化潜力的副产物<sup>[7]</sup>;造纸污泥富含纤维素,木质素含量较低,同样蕴含一定的化学能,适合生产合成气、焦油等生物燃料<sup>[8-9]</sup>。同时,这两种副产物也是污染物,对环境和生态系统构成重大威胁:黑液具有极高的碱性和化学需氧量(COD),直接排放易引发严重的水体污染和生态破坏<sup>[10]</sup>;造纸污泥则常采用填埋或简单焚烧处理,不仅占用土地资源,而且会渗滤污染水体和土壤,并释放温室气体<sup>[11]</sup>。目前,工业上主要通过Tomlinson碱回收锅炉将黑液进行燃烧供能<sup>[12]</sup>,但该工艺存在热效率低、运行维护成本高及潜在的熔融物爆炸风险等问题<sup>[13]</sup>;造纸污泥的能源化路径则更

有限,仍以填埋或焚烧为主。与直接燃烧相比,将生物质及有机固废气化转化为氢气或合成气,在能源利用效率、排放控制等方面具有显著优势。气化能够将原料中的化学能转化为以氢气为主的高品位气体产物,避免能量以低品位热形式大量损失;同时,气化路径在合理工艺设计下可降低污染物排放,并为碳捕集创造更有利的气相条件<sup>[14]</sup>。然而,常规气化技术对原料含水率有严格要求(低于30 wt%),黑液与造纸污泥含水率极高(80 wt%以上),必须进行高能耗的预干燥处理,极大地限制了其系统净能效和经济性<sup>[15]</sup>。此外,中低温气化易产生大量焦油,所得合成气中二氧化碳含量较高,需依赖复杂的后续转化与分离工艺才能获得高纯度氢气,进一步增加了系统能耗与工艺复杂性。

超临界水气化(Supercritical water gasification, SCWG)技术直接以水作为气化介质,无需对原料进行预干燥,能够节省干燥过程中水分蒸发所需的能耗<sup>[16]</sup>。当水处于超临界状态(T>374 °C, P>22.1 MPa)时,其物理性质发生改变<sup>[17]</sup>,介电常数大幅降低,表现出非极性溶剂的特性,使有机物能与超临界水互溶,消除相间传质阻力<sup>[18]</sup>,促进反应动力学<sup>[19]</sup>,提高转化效率并显著抑制焦油形成<sup>[20]</sup>。因此,合成气中H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>的含量较高,无需气体清洁系统<sup>[21]</sup>。

合成气化学链(Syngas chemical looping, SCL)技术因其能实现合成气高效转化和原位捕集CO<sub>2</sub>而备受关注<sup>[22-24]</sup>,与传统的变压吸附(PSA)或膜分离等气体分离工艺与碳捕集封装(CCS)工艺相比,SCL提供了一种能耗更低的高纯氢制备与碳分离的方

案<sup>[25-26]</sup>。Hsieh<sup>[27]</sup>等构建了250 KWth的高压SCL中试装置,其合成气转化率高达97.95%, $H_2$ 纯度超过99%,成功证明了SCL工艺的可行性。该技术主要利用金属氧化物(如 $Fe_2O_3$ )作为载氧体(Oxygen Carriers, OCs)在反应器间循环,在燃料反应器中将粗合成气氧化为 $CO_2$ 和 $H_2O$ ,随后被还原的OCs在蒸汽反应器中与水反应产出高纯度 $H_2$ <sup>[28]</sup>。

近年来,有研究者尝试将SCWG与SCL进行耦合,利用SCWG高效处理湿态原料,再通过SCL捕获 $CO_2$ 并制备 $H_2$ 。Nurdiawati<sup>[29]</sup>等以微藻为原料,构建了SCWG-SCL的耦合制氢系统,结果表明该工艺能够在保持较高氢气产率的同时,相比于传统气化联合PSA的路线具有更高的系统能效。Zaini<sup>[30]</sup>等也针对高含水大型藻类构建了蒸汽气化与化学链制氢的耦合系统,其热力学分析结果表明,该系统在不同运行条件下可实现约62~72%的总能效,充分展现了该耦合工艺在实现湿态原料气化制氢方面的显著优势。Darmawan<sup>[31]</sup>等则进一步将SCWG与SCL技术集成应用于黑液处理,研究结果表明,该系统在实现高达69.1%总能效的同时,还能够完成 $CO_2$ 的原位捕集,体现了该系统在高含水工业废弃物制氢与减碳协同方面的潜力。尽管近年来研究者采用SCWG或SCL工艺针对多种典型原料进行了实验或模拟研究,包括煤炭<sup>[32]</sup>、污泥<sup>[33-34]</sup>、甘油<sup>[35]</sup>、塑料废弃物<sup>[36]</sup>等,但其焦点仍停留在SCWG-SCL系统的耦合设计和性能评估,鲜有对黑液和造纸污泥协同转化的报道,也缺乏对系统自热运行窗口的深入研究。

针对上述研究需求,本文以制浆造纸副产物黑液与造纸污泥为目标原料,构建SCWG-SCL制氢捕碳的过程模型并结合生产实际对其进行系统性分析。本研究思路的提出基于两点现实考虑:第一,在实际生产中,黑液的脱水主要依赖多效蒸发与浓缩工艺<sup>[37]</sup>,路径相对单一,而造纸污泥的脱水方式则更为多样,可通过机械过滤、压滤、露天蒸发等多种方式实现不同程度的脱水<sup>[38]</sup>,表现出更宽泛的含水率分布,从而可通过调节污泥的含水率对制氢系统进行定向调控;第二,作为高含水率同源物料,黑液和污泥易于混合,相容性良好,从而能避免典型生物质与污泥共气化时因原料物性差异而难以混合进料的问题<sup>[39]</sup>。本研究通过Aspen plus构建BL与PMS超临界水气化联合化学链制氢的过程模型,旨在:(1)揭示该耦合系统的自热运行边界及主导因

素;(2)探讨不同运行条件下的系统性能;(3)分析共气化原料中PMS的混合比及含水特性对系统性能的影响机制。上述研究有望为制浆造纸副产物的高效清洁协同利用及多原料SCWG-SCL耦合制氢系统的工艺优化提供理论指导。

## 1 研究方法

### 1.1 基本工艺设计与配置

图1展示了集成SCWG和SCL的用于BL与PMS共气化制氢和碳捕集系统。将指定含水率的原料通入SCWG反应器转化为高热值合成气,然后送入SCL系统产氢并实现二氧化碳的分离。

SCL系统包括三个反应器:一个通过载氧体进行合成气转化的燃料反应器、一个用于制氢的蒸汽反应器以及用于载体氧化再生的空气反应器。SCL系统产生的热量通过膨胀机回收发电,以满足流程中泵、压缩机等单元的电量需求。此外,一部分合成气用于燃烧为SCWG系统提供热能。

### 1.2 原料表征

模拟使用的原料为制浆造纸过程中的主要副产物BL与PMS。为在模拟中方便调整进料流股的含水率,本研究参考了干基BL和PMS的特性,其工业分析和元素分析的结果见于表1。与PMS相比,BL的碳含量和热值相对较高。

### 1.3 模拟条件的设计规定

集成系统的建模和计算使用Aspen Plus V.14软件(Aspen Technology, Inc)完成。模型流股类型为MIXCINC,SCWG模块采用带有Huron-Vidal混合规则改进的Peng-Robinson物性方法(PRMHV2),它能够可靠地预测超临界水条件下的热力学性质<sup>[42]</sup>,其余模块选用Peng-Robinson-Boston-Mathias物性方法(PR-BM),它能够准确预测烃类混合物的相互作用<sup>[43]</sup>。在Aspen Plus过程模拟中,将BL、PMS和灰分定义为非常规组分,其焓和密度分别使用HCOALGEN和DCOALIGT模型计算。模拟基于以下假设进行:系统在稳态下运行,气体视为理想气体,为简化模型,分析忽略压降和传质效应;传热效应方面,所有反应器和热交换器均处于完全绝热状态(即忽略向外界环境的散热损失),系统内部热流体与冷流体间的热量交换为基于焓平衡的理想传热过程,设定最小传热温差( $\Delta T_{min}$ )为10℃。环境压力为1 Bar,温度为25℃,进料固定为50 t/h的干基

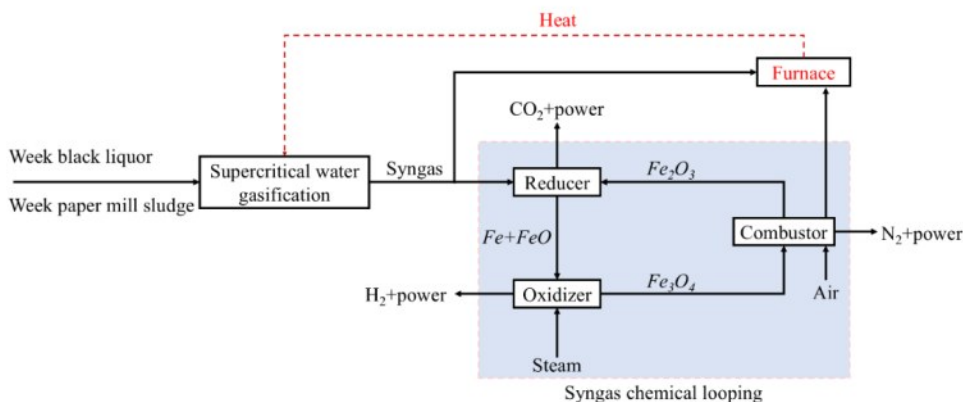


图1 集成超临界水气化-合成气化学链制氢系统的示意概念

Fig.1 Schematic of integrated supercritical water gasification-syngas chemical looping hydrogen production system

表1 黑液与造纸污泥的工业分析和元素分析(干基)

Table 1 proximate and ultimate analysis of BL and PMS (dry basis)

性质	BL <sup>[40]</sup>	PMS <sup>[41]</sup>
工业分析/ wt%		
水分	3.2	0
固定碳	20.1	1.23
挥发分	49.32	39.20
灰分	27.38	59.57
元素分析/ wt%		
C	33.43	16.46
H	2.77	1.63
N	0.23	0.70
S	0.13	1.42
O	32.86	20.22
低位热值/(MJ/kg)	11.3	3.914

原料。研究工作分为两部分:模拟不同含水率(BL, 60 wt% ~ 80 wt%)和SCWG工作温度(400 ~ 600 °C)对集成系统性能影响;模拟固定含水率(80 wt%)BL中添加不同含水率的(0 wt%, 40 wt%, 60 wt%, 80 wt%)PMS进行共气化对系统性能的影响。其中,干基原料中PMS质量分数变化为0-50 wt%,四种不同含水率分别代表绝干PMS(0 wt%),工业中理想脱水能达到的含水率(40 wt%),工业脱水普遍能达到的含水率(60 wt%)以及未进行处理的PMS的含水率(80 wt%)。流程设计参数与详细假设列于表2,SCL的工作值固定为20 Bar,有研究表明SCL的压力变化对整体效率的影响不大<sup>[30]</sup>。

### 1.4 系统描述

集成系统的详细流程图见图2,一定含水率的原料通过泵加压至SCWG设定压力(300 Bar),并在

表2 过程模拟中使用的操作参数

Table 2 Operating parameters used in the process simulation

子模块	参数设置	参考文献
SCWG		[44]
温度, °C	400-600	
压力, bar	300	
干基进料量, t/h	50	
SCL		[29,45]
燃料反应器温度, °C	900	
蒸汽反应器温度, °C	900	
空气反应器温度, °C	1000	
燃料反应器和蒸汽反应器压力, bar	20	
空气反应压力, bar	22	
循环载氧体的组分质量分数	0.6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and 0.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
出口过量蒸汽, mole%	5-10%	
出口过剩空气, mole%	5-10%	
发电设备与其他装置		[46-47]
膨胀机的等熵效率, %	90	
泵的等熵效率, %	80	
压缩机的等熵效率, %	90	
最低温度接近, °C	10	

进入SCWG反应器之前依次在HX1、HX2热交换器中预热以提升进料温度。在本研究中,SCWG系统被建模为气化器与热交换器的集成,反应和热交换在SCWG反应器中同时进行<sup>[48]</sup>,所需热量主要来自于燃烧炉(FURNACE)中部分合成气燃烧产生的热烟气流。SCWG反应器采用RYield和RGibbs模块建模,RYield模块用于模拟热解过程,借助FORTRAN语句,根据表1中原料的工业分析与元素分析数据,基于质量守恒原理将非常规组分转化为

常规单质和化合物:原料中的湿分全部转化为常规组分  $H_2O$ ; 灰分全部转化为固体灰分 (Ash); 而干基无灰分内的 C、H、O、N、S 等元素则依据其质量分数, 分别转化为对应的常规单质 C (s)、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、S(s)。RGibbs 模块基于吉布斯自由能最小化原理, 模拟等温平衡条件下的气化过程, 假设反应物停留时间足够长以达到反应过程中吉布斯自由能的平衡, 将

RYield 转化的常规组分进一步转化为合成气与其他气化产物。RYield 和 RGibbs 模块的净能量 ( $Q_{SCWG}$ ) 代表维持 SCWG 过程所需的能量值, 在任意情况下, 需要通过 SPL 模块调整流向 FURNACE 模块合成气的分率使  $Q_{SCWG}$  保持为零以实现 SCWG 系统的自热。

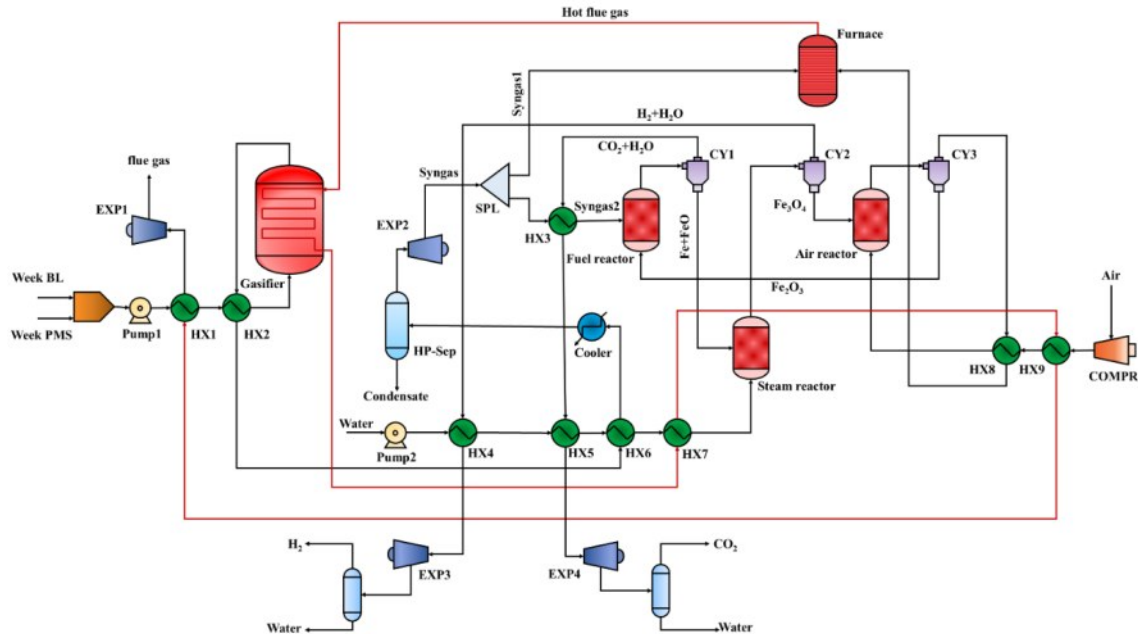


图2 SCWG与SCL的工艺流程图

Fig.2 Process flow of SCWG and SCL

反应后, 反应器产生的高压高温合成气首先经过 HX2 热交换器预热进料流股, 随后经过 HX6 热交换器预热进入 SCL 系统的水流股, 进一步冷却至  $80^{\circ}C$  之后流向高压分离器 (HP-Sep) 以分离气相和冷凝液。分离后的高压气相流股通过膨胀 (EXP2) 降压至 SCL 系统的操作压力 (20Bar), 膨胀机使合成气膨胀降压的同时也产生电力, 膨胀后的合成气温度下降, 需通过 HX3 热交换器预热后进入 SCL 系统。

在 SCWG 过程后, 含有  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  的合成气通过 SCL 系统处理产生纯  $CO_2$  和  $H_2$ 。SCL 中的主要反应器为燃料反应器 (Fuel reactor, FR), 蒸汽反应器 (Steam reactor, SR) 和空气反应器 (Air reactor, AR), 三者都是基于吉布斯自由能最小化的 RGibbs 模块进行建模。模拟选择铁基材料作为化学链系统的载氧体, 在反应器间循环输送晶格氧促进氧化和还原反应的进行, 因为其具有较高的载氧量, 良好的热力学和机械性能, 成本低且无毒<sup>[49]</sup>; 为提升其

载热性能, 还通常会与  $Al_2O_3$  这类具有高比表面积和耐热性的金属氧化物进行混合<sup>[50]</sup>。本研究设定  $Fe_2O_3$  和  $Al_2O_3$  的质量混合比例为 3:2 的混合物作为载氧体。SCWG 和 SCL 过程中可能发生的反应汇总于表 3。

FR 的工作压力设定为 20 Bar, 温度设定在  $900^{\circ}C$ 。Sridhar<sup>[51]</sup> 等在一 25 KWth 的中试 SCL 装置中设定  $900^{\circ}C$  的工作温度实现了 99.96% 的合成气转化率, 证明该温度足以实现合成气的几乎完全转化。由于 Sahir<sup>[52]</sup> 等在化学计量比条件的实验中观察到 OCs 不能将合成气完全转化, 本研究 SCL 系统中循环 20% 过量的 OCs 以充分氧化合成气。

FR 中合成气与  $Fe_2O_3$  反应生成  $CO_2$  和水蒸气, 发生的主要反应如表 3 中反应式 (12) - (16) 所示。FR 出口流股经旋风分离器 (CY1) 以分离被还原的铁氧化物固体 (FeO/Fe) 和富  $CO_2$  气体。富  $CO_2$  气流通过热交换器分别预热进入 FR 的合成气和进入 SR 的蒸汽进料以回收热量, 随后在膨胀机 (EXP4) 膨胀

表3 SCWG与SCL过程中发生的反应汇总  
Table 3 Summary of the reaction occurring during SCWG and SCL

反应器	化学计量反应方程	$\Delta H_{298K}$ (MJ/kmol)	反应 编号
超临界水反应器	$CH_xO_y + (2-y)H_2O \rightarrow (2y + x/2)H_2 + CO_2$	Endothermic	(1)
	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-42	(2)
	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+172	(3)
	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+131.3	(4)
	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+206	(5)
	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+247	(6)
	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74	(7)
	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165	(8)
	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206	(9)
	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-90	(10)
	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131	(11)
燃料反应器	$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$	-2.8	(12)
	$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$	-11	(13)
	$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2FeO + H_2O$	38.4	(14)
	$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$	30.2	(15)
	$4Fe_2O_3 + 3CH_4 \rightarrow 8Fe + 3CO_2 + 6H_2O$	897.18	(16)
蒸汽反应器	$Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$	-30.2	(17)
	$3FeO + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$	-60.6	(18)
空气反应器	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3$	-471.6	(19)

发电,最后通过分离器将水分离,得到的纯CO<sub>2</sub>流可用于压缩封存或其他用途。

在SR中,来自FR的被还原的铁氧化物与水蒸气发生反应,如表3中(17)和(18)所示,得到的富H<sub>2</sub>气流和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>固体通过分离器(CY2)分离,富H<sub>2</sub>气流在预热SR蒸汽进料后用于膨胀发电,最后将水分离后得到纯H<sub>2</sub>流;Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>固体进入AR进行再生过程,通过过量空气燃烧转化为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(如表3(19)所示)重新循环进入FR。过量的空气再进入FURNACE为合成气燃烧供氧,最终产生的高压高温烟气的热量由多个热交换器回收后,通过膨胀机(EXP1)膨胀用于发电。

### 1.5 能量性能评估指标

本研究定义三个指标用于评估SCWG-SCL系统的能效性能:氢气生产效率( $\eta_{H_2}$ )、发电效率( $\eta_{power}$ )和总能效( $\eta_{overall}$ ),计算方法如公式(1)-(3)所示。

$$\eta_{H_2} = \frac{m_{H_2} \times LHV_{H_2}}{m_{feed} \times LHV_{feed}} \quad \#(1)$$

$$\eta_{power} = \frac{W_{out} - W_{in}}{m_{feed} \times LHV_{feed}} \quad \#(2)$$

$$\eta_{overall} = \eta_{H_2} + \eta_{power} \quad \#(3)$$

式中, $m_{H_2}$ 是系统生产氢气的质量流量, $m_{feed}$ 是进料流股的质量流量, $LHV_{H_2}$ 和 $LHV_{feed}$ 分别对应氢气和进料原料的低位热值。 $W_{out}$ 代表系统膨胀机产生电能的总功率, $W_{in}$ 代表系统中泵和气体压缩机等装置消耗的电能的总功率。

### 1.6 性能评估指标

■能表示系统与环境发生可逆过程能够转化为有用功的最大可用能量,用来衡量能量的“有用程度”<sup>[53]</sup>。本研究中通过■性能评估指标从能量的“量”和“质”两方面进一步评估了系统中能量转换与传输过程中的利用和损失。

■能的计算参考Ozcan<sup>[54]</sup>的工作,当忽略动能和势能时,可用公式(4)来计算流股的■。

$$E = E_{ph} + E_{ch} \quad \#(4)$$

式中, $E_{ph}$ 和 $E_{ch}$ 分别为流股的物理■和化学■,二者可分别用公式(5)和(6)计算。

$$E_{ph} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad \#(5)$$

$$E_{ch} = n \sum_i x_i e_{i,ch} + nRT_0 \sum_i x_i \ln x_i \quad \#(6)$$

式中, $H$ 、 $S$ 和 $T$ 分别表示焓、熵和温度,环境条件状态下的用下标0表示; $n$ 为流股的摩尔流率, $R$ 为气体常数, $x_i$ 为流股中化学组分 $i$ 的摩尔分数, $e_{i,ch}$ 为组分的标准化学■,本研究中主要化学组分的标准化学■见于表4。

表4 主要组分的标准化学■<sup>[3]</sup>

组分	$\overline{ex}_{ch}^0$ (KJ/mol)	组分	$\overline{ex}_{ch}^0$ (KJ/mol)
H <sub>2</sub> (g)	236	Fe (s)	377.74
CO (g)	275	FeO (s)	133.75
CO <sub>2</sub> (g)	20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	20.37
CH <sub>4</sub> (g)	831	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	126.96
O <sub>2</sub> (g)	3.9		
N <sub>2</sub> (g)	0.66		
SO <sub>2</sub> (g)	313.4		
H <sub>2</sub> S (g)	812		
H <sub>2</sub> O (g)	9.49		
H <sub>2</sub> O (l)	1.3		

由于BL源自生物质,因此干基黑液的化学■能可通过Szargut和Styrylska提出的相关性来计算<sup>[55]</sup>,如公式(7)和(8)所示。

$$E_{x,BL} = m_{BL} \times \beta \times LHV_{BL} \quad \#(7)$$

$$\beta = \frac{1.044 + 0.0160(H/C) - 0.3493(O/C)[1 + 0.0531H/C] + 0.0493(N/C)}{1 - 0.4124(O/C)} \quad \#(8)$$

式中,  $m_{BL}$  为干基黑液进料的质量流率,  $\beta$  为黑液化学能与其低位热值 ( $LHV_{BL}$ ) 的比值, 它与原料中氢、碳、氧、氮的质量分数相关。

■ 效率 ( $\eta_{ex}$ ) 用于评估系统的 ■ 性能, 由公式 (9) - (11) 计算。

$$\eta_{ex} = \frac{E_{x,in}}{E_{x,out}} \quad \#(9)$$

$$E_{x,in} = E_{x,BL} + E_{Power} \quad \#(10)$$

$$E_{x,out} = E_{x,H_2} + E_{x,CO_2} + E_{elec} \quad \#(11)$$

式中,  $E_{x,in}$  和  $E_{x,out}$  是系统的输入和输出 ■ 能, 进料流股和输入系统电能的 ■ 值 (组成于输入 ■, 而氢气, 二氧化碳和系统产生的电能都是产品, 其 ■ 值组成输出 ■)。

为了分析系统内部不可逆性的分布情况, 本研究还计算了各模块的 ■ 破坏 (Exergy destruction, EXD), 计算公式如 (12) 所示<sup>[56]</sup>。

$$EXD = -\sum_{j,out-in} W - \Delta E_{xj,out-in} - \sum_{j,out-in} \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j \quad \#(12)$$

式中,  $W_{j,out-in}$  表示模块  $j$  与外界之间的净功交换,  $\Delta E_{xj,out-in}$  为该模块进、出口流股总 ■ (包括物理 ■ 和化学 ■) 的变化量, 同时还考虑了模块与周围环境之间交换的热量  $Q_j$ ,  $T_j$  和  $T_0$  分别表示模块  $j$  的温度和环境温度。

## 2 结果与讨论

结果讨论主要分为两部分: 一、在 300 Bar 的气化压力下, 采用 60 ~ 80 wt% 含水率的 BL 进料, 不同自热气化温度进行模拟, 评估运行参数对系统的性能的影响; 二、在特定气化压力和温度下, 增加 80 wt% 含水率 BL 进料中不同含水率 PMS 的质量含量, 评估 BL 和 PMS 共气化的系统性能。

### 2.1 模型验证

如图 3 所示, 将 SCWG 模拟结果与 Cao<sup>[57]</sup> 等的实验数据进行了比较, 模拟的条件参数与 Cao 等的实验条件参数一致: 气化压力为 300 Bar, 温度 500 ~ 650 °C, 进料为 10.62 wt% 含水率的黑液。对比显示, 模拟结果与实验数据在各组分随温度变化的趋势上保持一致。其中, CO 和 CO<sub>2</sub> 含量的模拟值与实验结果在整个温度区间内接近; 但在中低温条件 (500 °C 及以下), H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 含量的模拟值与实验结果有所差异, 表现为 H<sub>2</sub> 的模拟值低于实验值, 而 CH<sub>4</sub>

的模拟值高于实验值。其原因在于: 热平衡模型假设体系达到完全的热力学平衡, 在中低温条件下, 甲烷化反应 (表 3 反应 (8)、(9)) 在热力学上占优, 模型预测会消耗大量的 H<sub>2</sub> 以生成 CH<sub>4</sub>; 然而在实际实验体系中, 中低温下的气体转化受反应动力学和停留时间限制, 未能达到平衡态, 导致实际实验体系中生成的 CH<sub>4</sub> 较少, 同时保留了较多的 H<sub>2</sub>。随着温度升高, 动力学限制逐渐被克服, 促使实验体系接近平衡状态, 模拟结果与实验数据在数值上趋于一致。上述分析表明, 该模型能够合理预测 SCWG 体系中合成气组成及其温度响应特性, 验证了 Gibbs 自由能最小化法、PRMHV2 物性方法和热力学模型在 SCWG 建模中的有效性。

图 4 展示了实验与模拟的碳转化率数据, 同时对实验下碳转化率随温度的变化情况进行线性拟合。由于模拟下反应达到平衡, 其碳转化率维持在 94.63 %, 而实验在低温条件下反应受动力学限制, 其碳转化率随温度降低而减小, 在 650 °C 时碳转化率达到 90.7 %, 而在 500 °C 时仅有 55.7 %, 通过线性拟合式可知当温度进一步降低到 400 °C 时, 碳转化率仅有 33.8 %。Rezende<sup>[58]</sup> 等探究了各参数对 SCWG 的影响: 在 500 °C 下将停留时间从 1.75 min 延长至 3.5 min, 碳转化率从 65.36 % 提升至 81.78 %; 同时在 700 °C 下通过添加碱性催化剂, 将碳转化率从 74.9 % 提升至 99.5 %。Nanda<sup>[59]</sup> 等发现延长 SCWG 反应时间能够提高气体产率, 减少焦油产量, 从而提升碳转化率。因此, 在实际工业中可通过优化反应器设计 (如延长停留时间) 和使用催化剂来使低温下的反应逼近模拟的平衡情况。

### 2.2 操作条件对 SCWG 的影响

SCWG 自热反应温度是影响合成气生成特性及系统能量需求的关键操作参数, 如图 5 (a) ~ (b) 所示, 自热温度变化对合成气组成、产率及系统能量分布均产生显著影响。

由于 SCWG 整体是吸热反应, 随着温度从 400 °C 升高至 600 °C, H<sub>2</sub> 浓度和合成气产量均呈上升趋势, 同时气化炉达温所需的热负荷明显增加, 增幅约 46.6 %, 如图 5 (a) 和 (b) 所示。表明较高气化温度有利于合成气的生成, 但是也显著提高了维持反应所需的能量输入。在该模拟中, 为满足 SCWG 系统自热的能量需求, 系统需将部分生成的合成气分

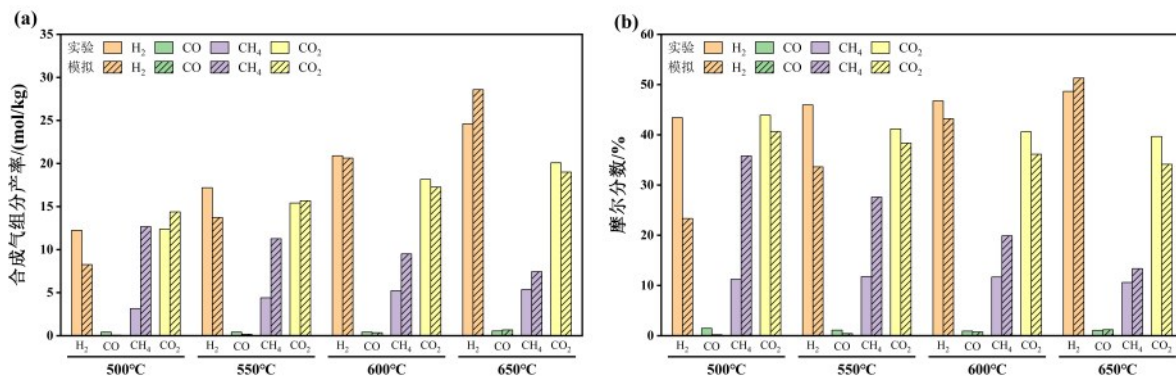


图3 实验与模拟气化结果比较:(a)气产率;(b)气体分数

Fig.3 Comparison of experimental and simulated gasification results: (a) Gas yield; (b) Gas fraction

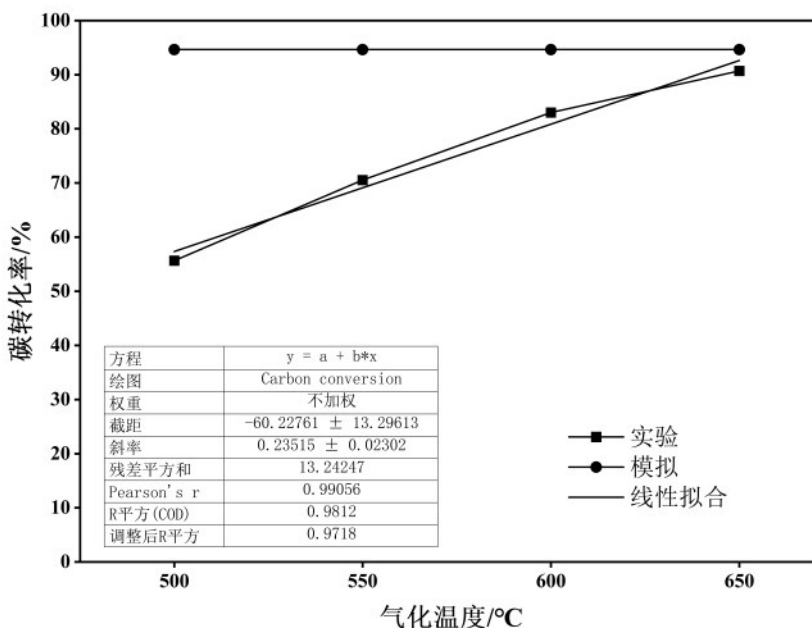


图4 实验与模拟碳转化率结果比较

Fig.4 Comparison of experimental and simulated carbon conversion results

流至燃烧炉中燃烧产生热量,合成气分流比指的是向燃烧炉分流合成气的量相对于合成气总量的比例,其随温度升高而持续增加,直接结果就是后续进入SCL模块的合成气量相应减少。当气化温度进一步升高,气化在600℃以上进行时,仅依靠系统内部合成气燃烧可能难以完全覆盖能量需求,系统运行过程中需引入辅助燃料。

SCWG被认为是一种高效处理高含水生物质及有机废弃物的热转化技术,原料含水率直接决定了SCWG反应体系中的水相环境,对合成气生成特性及系统运行方式具有重要影响。如图6(a)和(b)所示,随着含水率由60 wt%提高至80 wt%,合成气中H<sub>2</sub>含量逐渐升高,CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>含量则呈相反趋势,同

时合成气产率略有提高,表明高含水含量有利于富氢合成气的生成。这是因为水在SCWG过程中不仅作为气化介质,同时也参与多种气化反应路径。较高的含水率意味着体系中具有更充足的水相条件以促进蒸汽重整和水煤气变换反应(表3(1)、(2)、(5))的进行并抑制甲烷化反应(表3(7) - (9)),从而促进H<sub>2</sub>的生成并抑制CH<sub>4</sub>富集。尽管较高的水分含量在一定程度上改善了合成气组成并略微提升了产率,但是也意味着需提供更多的能量让水达到超临界状态,这就导致气化炉热负荷增加,使得合成气分流比也随之增加。

值得一提的是,原料含水率的影响比气化温度的影响更为显著。在600℃下,含水率从60 wt%增

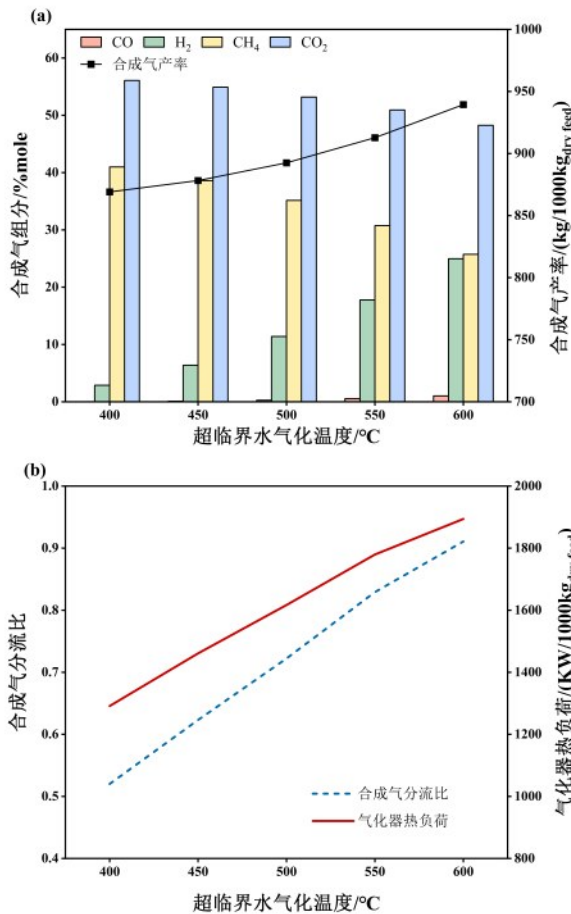


图5 SCWG温度对(a)合成气组成与产率(b)合成气分流比和气化炉负荷的影响(进料为含水率80 wt%的BL)

Fig.5 The effects of SCWG temperature on ( a ) syngas composition and yield ( b ) syngas split ratio and gasifier duty (The feed is BL with a moisture content of 80 wt % )

加到 80 wt%，气化炉的热负荷从 723.82 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub> 增加至 1894.31 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub>，明显高于温度变化所引起的增幅 ( 1291.38 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub> ~1894.31 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub> )。总体而言，在较低温度和含水率下气化，一方面能产生的合成气中 CH<sub>4</sub> 含量较高，因此合成气的热值也更高；另一方面气化炉热负荷会更低。

### 2.3 能量与■分析

图7描述了氢气效率和发电效率在不同含水率和SCWG温度下的表现。在所有气化温度下，随着进料含水率升高，制氢效率表现出显著下降趋势，且气化温度越高，其下降幅度越大。说明在较低含水率和气化温度的条件下能实现较高的制氢效率，在 60 wt% 含水率和 400 °C 气化温度下，制氢效率达到最高的 69.45 %，而当含水率升高至 80 wt%、气化

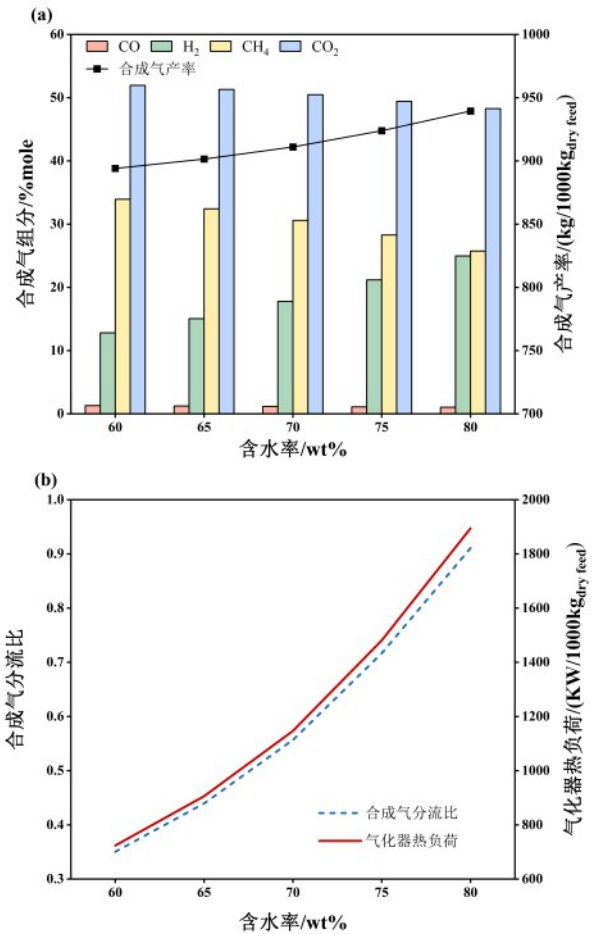


图6 含水率对(a)合成气组成与产率(b)合成气分流比和气化炉负荷的影响(气化温度为600°C)

Fig.6 The effect of moisture content on ( a ) syngas composition and yield ( b ) syngas split ratio and gasifier duty ( Gasification temperature is 600 °C )

温度升高至 600 °C 时，制氢效率降低至只有 7.67 %。如上节所述，气化温度和含水率会直接影响合成气组成和SCWG热负荷。所以制氢效率的变化趋势主要受这两个参数的影响，解释如下：一方面低温低含水率条件下合成气中 CH<sub>4</sub> 含量较高，有利于在 SCL 燃料反应器中将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 深度还原为 Fe，提升后续蒸汽反应器的制氢能力；同时，高 CH<sub>4</sub> 含量的合成气具有更高的热值，使得在满足气化炉供热需求时所需燃烧的合成气量减少，增加了进入 SCL 模块参与制氢反应的有效合成气比例。另一方面，降低进料含水率和气化温度可有效降低 SCWG 过程的热负荷需求，进一步降低系统对合成气燃烧供热的依赖。上述两方面的作用使得低温低含水率下进入 SCL 的高还原性的合成气量增加，提高了系统的制氢效率。

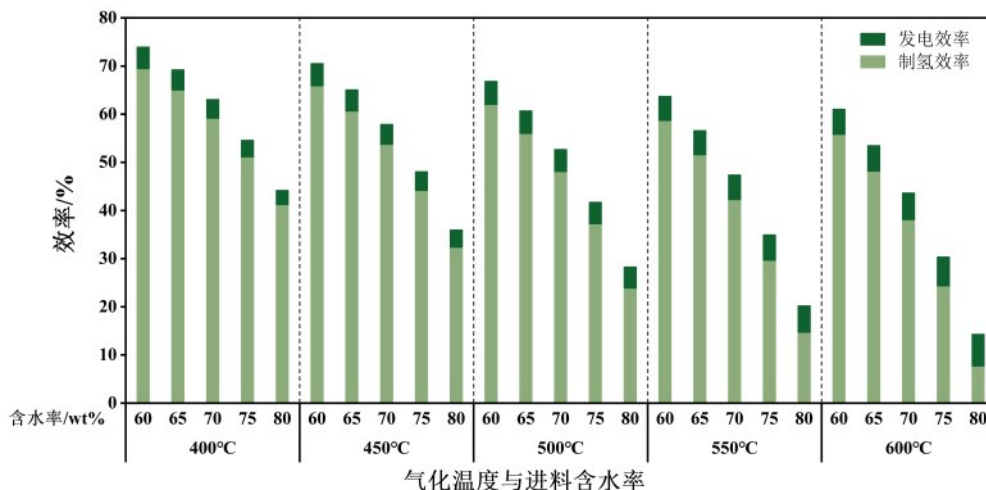


图7 SCWG温度和含水率对氢效率和发电效率的影响

Fig.7 The effect of SCWG temperature and moisture content on hydrogen and power efficiency

相比于制氢效率随含水率和温度变化的大幅变化,发电效率则整体变化不大,仅呈现轻微波动。图8展示了在不同气化温度和进料含水率条件下,系统各功能单元(膨胀机、压缩机及泵)的功率输出与消耗的分布情况。从功率构成上看,系统发电主要来源于合成气膨胀机和烟气膨胀机的做功,功耗则主要集中在空气压缩机。从功率的变化机理来看,气化温度和进料含水率的升高会通过不同途径增加系统的功耗需求。首先,进料含水率的提高意味着进入气化炉的水体积流量增加,导致进料泵功耗增加;其次,在较高气化温度下,合成气产量增加,一方面为实现其在SCL系统中的有效转化,需要更多的载氧体,因此在空气反应器中载氧体氧化再生所需的氧气量增加,另一方面温度升高导致气化热负荷增加,为完全燃烧分流的更多合成气以产生高温烟气供热,燃烧炉的供氧量也要增加,由此系统需要输入更多的空气,增加了空气压缩机的功耗;相比之下,负责蒸汽反应器水进料的泵功耗极小,在总功耗中占比几乎可以忽略不计。

尽管提高气化温度和进料含水率会导致气化炉热负荷上升,并相应增加部分单元的功率需求,但同时也伴随着可回收高温气流焓值的增加,为膨胀机提供了更高的可利用焓值,增加了发电模块的发电功率,使得发电模块的输出功率与耗电模块的输入功率在不同气化温度和含水率范围内保持相对平衡。

系统总能效和■效率是衡量能量利用水平与不可逆损失程度的关键指标。如图9所示,在400~

600 °C的气化温度和60~80 wt%的进料含水率范围内,系统总能效和■效率呈现出一致的变化趋势,在400 °C和60 wt%时总能效和■效率最高,分别为73.96%和62.66%,随着气化温度和含水率的升高,二者均逐步降低。这是因为在高温、高含水率条件下,系统需消耗更多能量用于维持气化炉的温度及让进料中的水进入超临界状态,导致单位有效能的产出对应的能量投入显著增加,拉低整体能量效率。同时,高温条件下多级换热、气体反应、燃烧和混合过程的熵产增加,使系统内部不可逆损失加剧,■效率下降趋势明显。图10展示的不同气化温度和进料含水率条件下系统主要功能模块的■损失分布情况也能解释这一现象。■损失分布结果表明,在所有运行工况下,气化炉是系统中■损失最大的单元,其次为燃烧相关单元。随着温度和含水率的升高,为维持气化炉的运行温度,需要通过热交换器引入更多热量,增加了传热过程的不可逆损失,同时水分加热、相变以及高温反应过程中化学反应不可逆性也显著增强,导致气化炉的■损失增加;另外,由于SCWG过程热负荷增加,燃烧炉中需要燃烧更多的合成气量,这增加了■损失。在模拟中,当含水率为80 wt%时,气化温度从400 °C升高至600 °C,气化炉的■损失从1149.75 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub>增加到1340.04 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub>,燃烧炉的■损失从338.96 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub>增加到543.83 KW/1000kg<sub>Dry feed</sub>。相比之下,其余反应器及动力设备对总■损失的贡献较小,且随工况变化不敏感,变化并不显著。

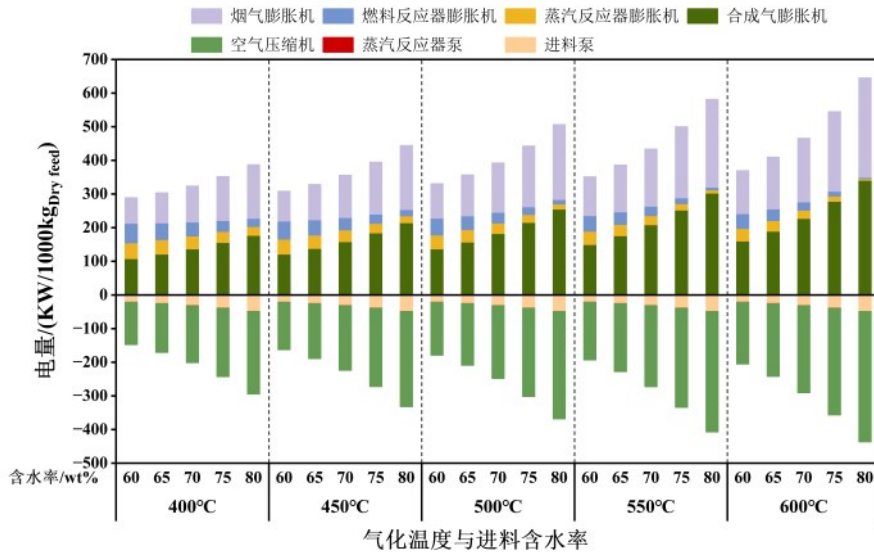


图8 SCWG 温度和含水率对压缩机和泵负荷以及发电量的影响

Fig.8 The effect of SCWG temperature and moisture content on compressor/pump duty and power generation

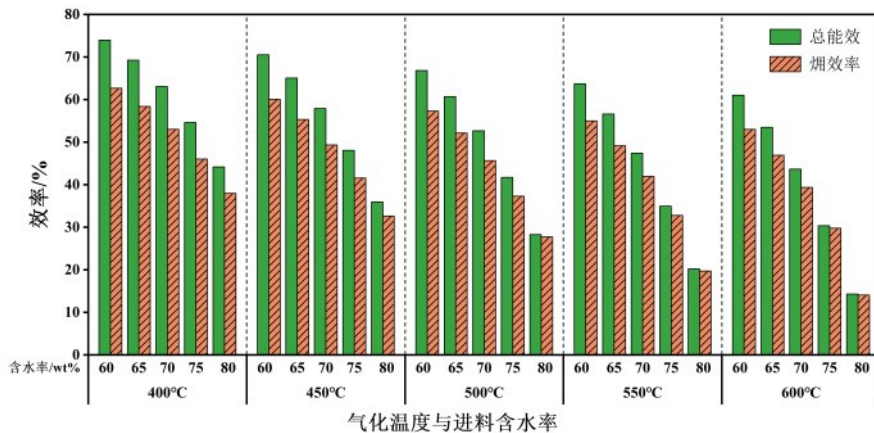


图9 SCWG 温度和含水率对总能效和烟效率的影响

Fig.9 The effect of SCWG temperature and moisture content on overall energy efficiency and exergy efficiency

2.4 PMS 掺混比对气化及系统性能的影响

为探究 BL 与 PMS 在本系统中共气化的潜力。本节在 400 °C 和 300 Bar 的条件下分析不同含水率的 PMS 在进料中掺混比例变化对气化及系统性能的影响。其中 BL 的含水率为 80 wt%，PMS 的含水率分别取 0 wt%、40 wt%、60 wt% 和 80 wt%，其在原料中的掺混比在 0–50 % (干基质量分数) 范围内变化，以评估 PMS 含水特性与掺混水平对 SCWG–SCL 系统运行特性的综合影响。

图 11 展示了不同含水率的 PMS 在原料中的混合比例对合成气组分摩尔分数的影响。在各含水率条件下，CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 为合成气的主要组分，CO 和 H<sub>2</sub> 的含量较小，随着 PMS 在原料中的混合比例由 0 % 增加到 50 %，合成气中各组分摩尔分数几乎不发生

变化，各组分分布基本保持稳定。这主要是由原料内参与反应的有效元素相对比例及超临界水气化体系的高含水环境决定的。一方面，从原料的元素组成来看，PMS 的灰分含量远高于 BL，但两者有效元素 C、H、O 的摩尔比差距较小 (BL 的 O/C、H/C 为 0.74、0.99；PMS 的 O/C、H/C 为 0.92、1.19)，具有相近的气化反应物质基础；另一方面，本研究的 SCWG 体系含水率极高 (60 wt% ~ 80 wt%)，水作为反应物为体系提供了极高比例的 H 和 O 元素，极高的水碳比弱化了 PMS 与 BL 间微小的元素比例差异，在恒温恒压的热平衡条件下，富水体系的气相组成主要由多反应耦合平衡决定，其中水煤气变换反应与甲烷化反应占主导且两反应交互作用较弱，促使碳元素倾向于被转化为 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>。以上两方面降低了合

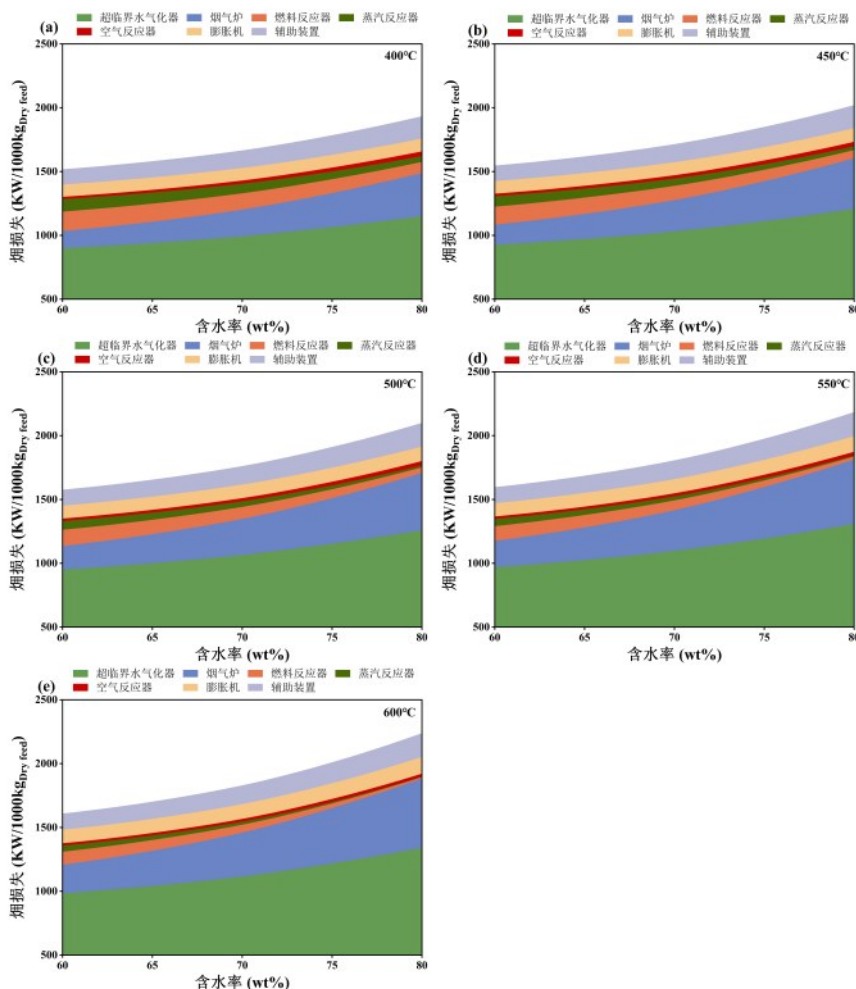


图 10 SCWG 温度和含水率对 ■ 损失分布的影响

Fig.10 The effect of SCWG temperature and moisture content on exergy loss distribution

成气组分摩尔分数对 PMS 掺混比例的敏感性。

虽然添加 PMS 对合成气组分几乎无影响,但是随着 PMS 在原料中含量增加,合成气的总量逐渐减少,如图 12 所示,且在所有含水率条件下,气体产率的变化趋势基本一致,说明 PMS 含水率对合成气产率影响较小。同时,气化炉的热负荷也随着 PMS 添加比例的增加而逐步降低,且随着 PMS 含水率的升高,降低幅度减缓。这主要是因为相较于 BL, PMS 中可气化有机物含量较低,灰分含量较高,随着 PMS 掺混比例提高,单位干基进料中反应活性物质减少,使得气化反应强度降低,导致合成气产率下降,而 SCWG 整体为吸热反应,同时也导致气化炉热负荷降低;另一方面高含水率的 PMS 意味着进料中水含量更高,需要更多热量让水转化为超临界状态,这就导致更高含水率下,热负荷随 PMS 掺混比升高而下降的幅度减缓。综上,合成气产率和热负

荷随不同含水率 PMS 的不同掺混比下降的趋势存在一定的相对变化关系,这将进一步决定系统中需要分流用于燃烧供热的合成气比例。

图 13 展示了合成气分流比随不同含水率 PMS 的掺混比的变化规律。在 0 wt%、40 wt%、60 wt% 的含水率条件下,分流比随 PMS 掺混比增加而下降,且下降幅度随含水率升高而减缓;而在 80 wt% 的含水率下,分流比则随掺混比增加而升高。这主要就是由于前面提到的合成气产率下降幅度与系统热需求的相对变化,在低-中含水率条件下,气化热负荷下降幅度大于合成气产率下降幅度,使需用于燃烧供热的合成气比例下降;当含水率为 80 wt% 时,水转化为超临界状态的热需求显著增加,即使热负荷随 PMS 的添加比例增加而降低,但降低幅度小于合成气产率的下降幅度,需要分流更多的合成气燃烧供热。

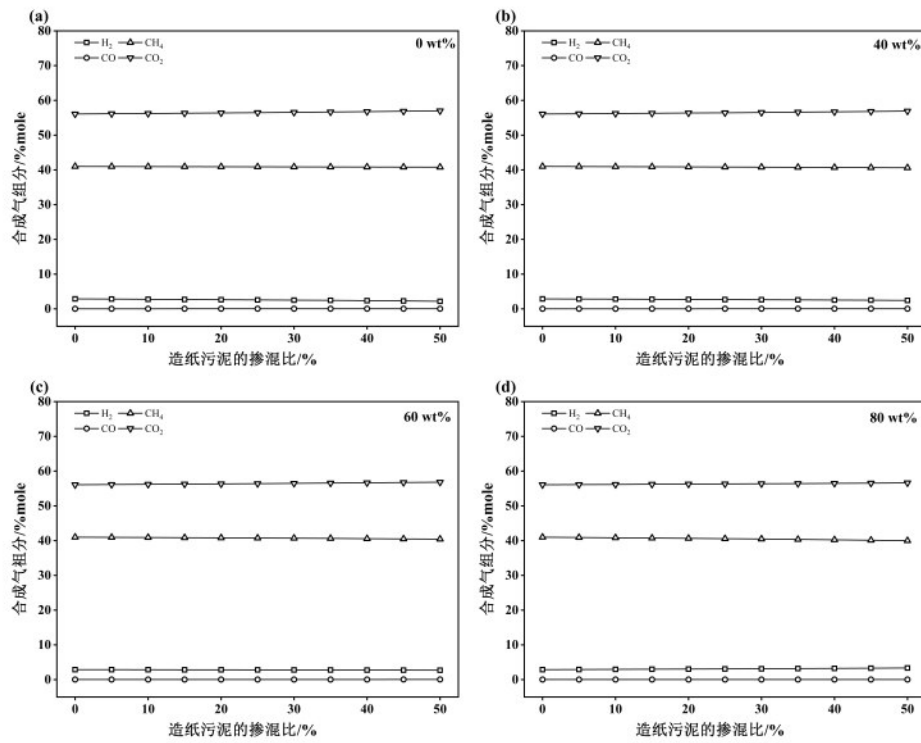


图 11 不同含水率 PMS 的掺混比对 SCWG 合成气组成的影响

Fig.11 Effect of PMS addition ratio with different moisture contents on syngas concentration during SCWG

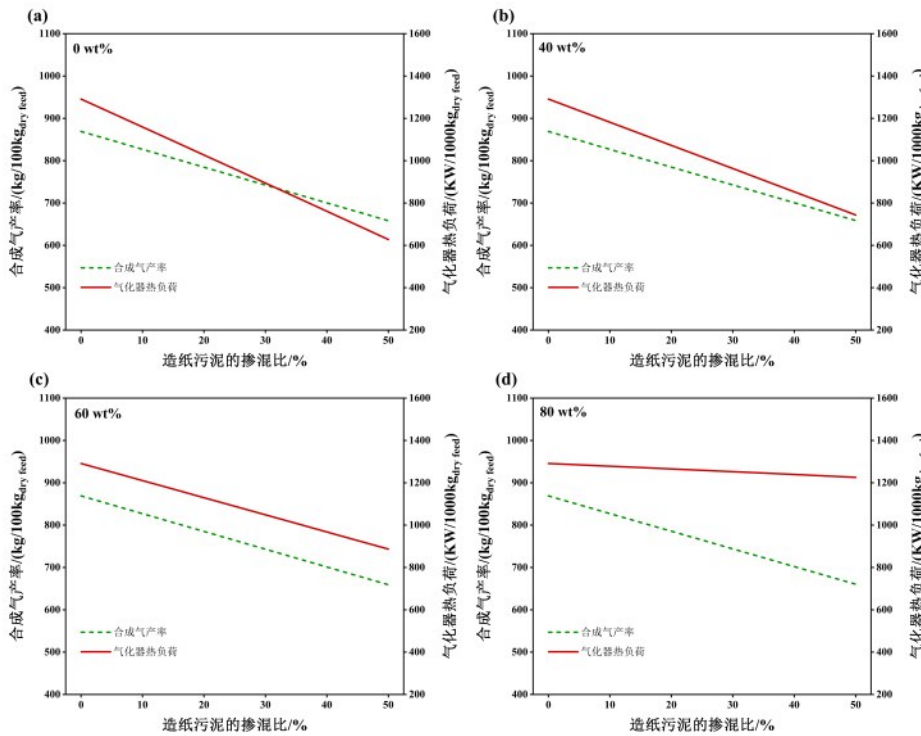


图 12 不同含水率 PMS 的掺混比对合成气产率和气化炉负荷的影响

Fig.12 Effect of PMS addition ratio with different moisture contents on syngas yield and gasifier duty

图 14 展示了系统氢气效率和发电效率随不同含水率 PMS 掺混比的变化规律。在 PMS 含水率为

0 wt%至 60 wt% 的范围内,随着掺混比例的增加,制氢效率呈现显著的上升趋势,而在 80 wt% 的高含水

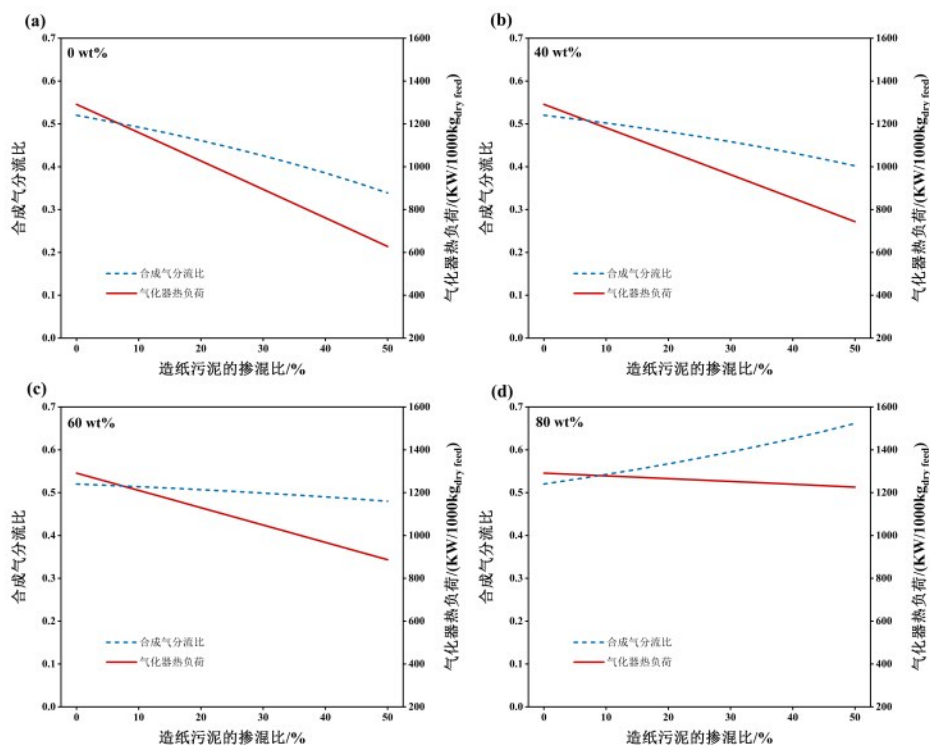


图 13 不同含水率 PMS 的掺混比对合成气分流比和气化炉负荷的影响

Fig.13 Effect of PMS addition ratio with different moisture contents on syngas split ratio and gasifier duty

率工况下,制氢效率则随着掺混比增加而呈下降趋势。这一差异主要源于前述合成分流比的变化:在低-中含水率条件下,用于燃烧供热的合成气比例随 PMS 掺混比增加而下降,使得进入 SCL 模块的合成气量增加,提升了制氢效率;而在 80 wt% 含水率条件下,合成气分流比呈上升趋势,进入 SCL 模块的合成气量也逐渐减少,制氢效率下降。相比之下发电效率则保持相对稳定,变化幅度极小。

上述结果表明,PMS 的掺混主要是通过调节合成气在制氢和供热单元之间的分配显著影响制氢效率,而对发电效率的影响有限。为进一步评估 PMS 的掺混是否真正提升了原料化学能的整体利用水平,以及系统不可逆损失的变化特征,需对系统能效和效率进行分析。如图 15 所示,系统总能效与效率随 PMS 掺混比例的变化趋势在不同 PMS 含水率条件下存在明显差异。对于 PMS 含水率为 0、40 和 60 wt% 的工况,随着 PMS 掺混比例增加,系统总能效和效率均呈现逐步上升趋势,表明在低-中等含水率条件下,PMS 的引入有利于原料化学能的整体转化及能量利用。相比之下,当 PMS 含水率为 80 wt% 时,系统总能效与效率随掺混比例增加而持续下降,反映出高含水率带来的额

外热需求加剧了系统内部不可逆损失,从而削弱了整体效率。

上述差异本质上源于 PMS 掺混在不同含水率条件下对系统热量需求与能质匹配关系的影响。在低-中等含水率工况下,PMS 掺混虽然降低了合成气产率,但同时减小了气化炉热负荷,并优化了合成气在制氢与供热单元之间的分配,使更多高品位化学能得以进入 SCL 模块转化为氢气,从而降低了系统整体不可逆损失,提升了总能效和效率。相反,在 80 wt% 高含水率条件下,进料中大量水显著增加了显热与相变热需求,系统不得不分流更多高品位合成气用于低品位供热过程,导致能量降级利用加剧,使总能效和效率随 PMS 掺混比例增加而明显下降。

综合上述结果,说明向 BL 中掺混 PMS 是否有利于系统整体性能高度依赖其含水率水平。当 PMS 含水率不高于 60 wt% (该含水率为目前工业普遍能达到的水平) 时,掺混 PMS 能够提升系统总能效和效率;对于含水率为 80 wt% (未脱水) 的 PMS,当掺混比由 0 提升到 50 %,总能效由 44.17 % 降低至 34.58 %,值得一提的是,在实际造纸厂中 BL 的产量通常显著高于 PMS,因此 PMS 的混掺比更可

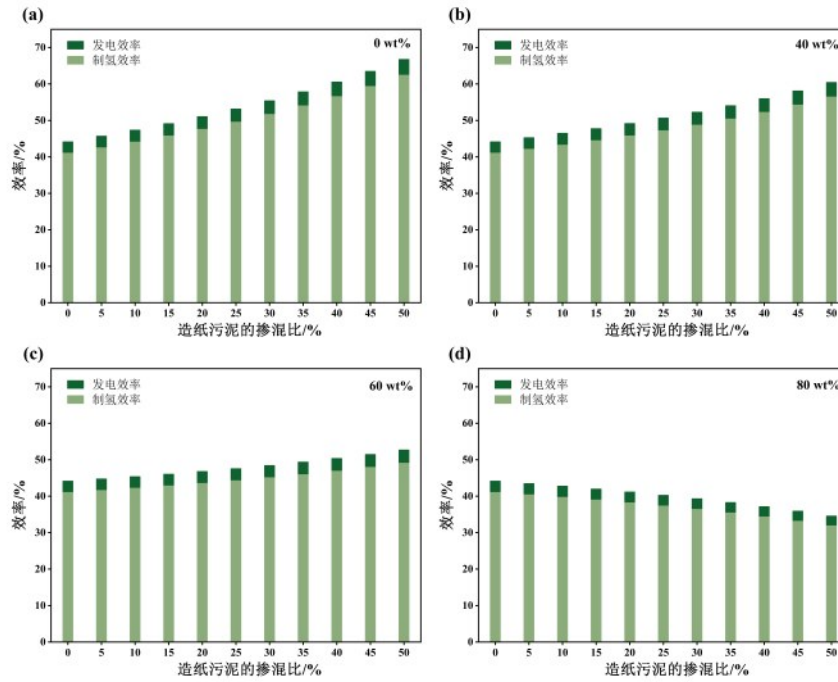


图 14 不同含水率PMS的掺混比对系统氢效率和发电效率的影响

Fig.14 Effect of PMS addition ratio with different moisture contents on hydrogen and power efficiency

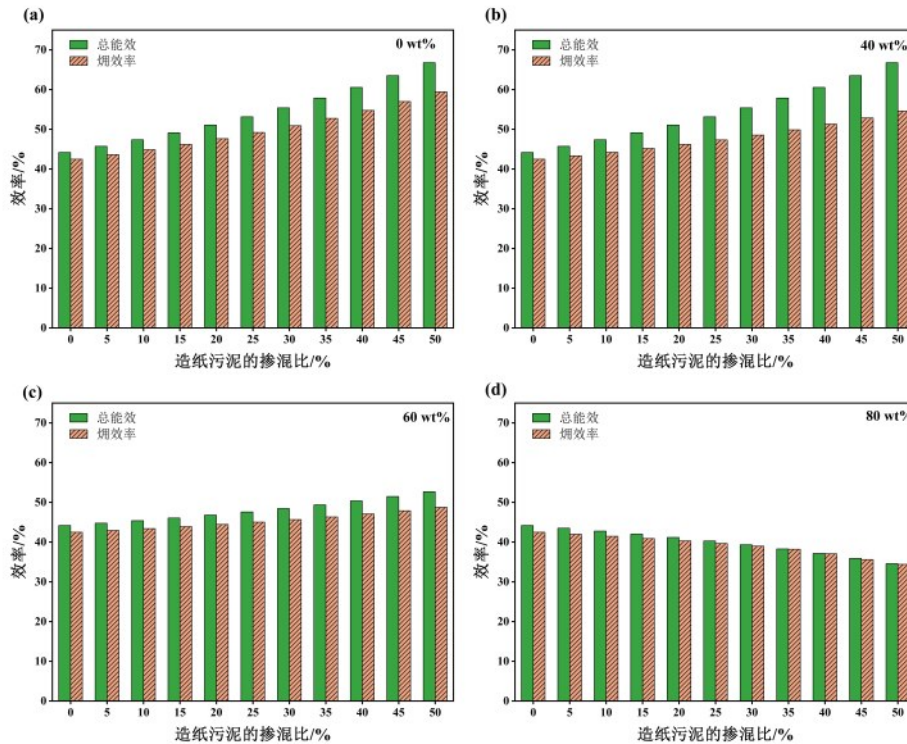


图 15 不同含水率PMS的掺混比对系统总能效和烟效率的影响

Fig.15 Effect of PMS addition ratio with different moisture contents on overall energy efficiency and exergy efficiency

能限制在 25 % 以内,此时总能效下降幅度将进一步减小,最多降至 40.28 %。

表 5 总结了各种不同工艺的制氢技术方法,不

同制氢工艺的原料来源与总能效有显著差异。天然气重整的能效最高,为 60-85 %,但是原料来源高度依赖于化石燃料,这对环境造成负面影响。热化

表5 不同制氢工艺的比较

Table 5 Comparison of technologies for H<sub>2</sub> production

工艺	原料/能源	总能效/%	文献
蒸汽重整	天然气	70-85	[60]
自热重整	天然气	60-75	[60]
热化学水分解			[61]
硫-碘循环	太阳能/化石	65	
	核能	52	
混合硫循环	太阳能	40	
	核能	49	
铜氯循环	地热能	50	
	核能	52	
电解			[61]
PEM电解槽	风电	42-52	
	核电	22	
碱性电解槽	风电	58	
	沼气	78	
气化			
超临界水气化	甘油	36	[35]
空气气化联合合成气化学链	黑液	69.1	[62]
蒸汽气化联合合成气化学链	大型藻类	62-72	[30]
超临界水气化联合合成气化学链	微藻	41.2-45.2	[29]
热液气化联合合成气化学链	棕榈油厂排放物	35-45	[46]
超临界水气化联合合成气化学链	黑液与造纸厂污泥	34.58-66.75	本研究

学技术的整体效率范围在 40 %到 65 %之间,其中硫-碘循环的效率相对较高,但是该技术仍处于实验室研究阶段。电解水制氢在可再生电力驱动下具有低碳优势,但其系统能效受制于电力来源与转换效率,目前难以广泛应用于大规模氢气生产。相

比之下,生物质及废弃物路径制氢的能效普遍处于 30 ~ 70 %区间,本研究提出的 BL与 PMS共气化 SCWG-SCL制氢系统,其总能效在典型运行区间内处于上述范围的中高水平,尤其在 PMS含水率低于 60 wt%时,系统能效表现与现有生物质制氢技术具有可比性,即便在未脱水 PMS(80 wt%)参与共气化的极端工况下,系统能效仍维持在可接受范围内。在此基础上,本系统相比于其他生物质或废弃物制氢技术也展现出独特的适用场景与优势:在原料适应性和产业集成度方面,本系统可集成于制浆造纸厂内,依托系统中超临界水气化工艺,黑液与污泥产生后可通过管道直接输送至反应单元,既能避免高能耗的干燥环节,又无需传统生物质或工业废弃物集中利用过程中高昂的收集、储存与长途运输成本;在产物纯度与碳捕集集成度方面,单一的 SCWG或常规气化产出的合成气中 H<sub>2</sub>含量通常在 30 ~ 60 %,需要外接复杂的 PSA或膜分离装置进行提纯,而本系统耦合合成气化学链技术实现了 CO<sub>2</sub>原位分离与高纯度 H<sub>2</sub>(>99.9 %)的制备,表现出更好的碳捕集集成度与产物纯度。然而,相比于其他成熟的生物质制氢工艺,本工艺路线也存在不可忽视的相对劣势:一方面,本系统的整体进料量巨大,不仅极大增加了高压进料泵的运行负荷与能耗,也迫使实际工程需采用更大体积的反应器;另一方面,系统需要在超高压(300 Bar)状态下运行,且上下游热流网络集成极为复杂,对系统控制精度以及设备材料的机械强度提出了较高的硬件门槛。综合而言,本系统的核心竞争力并不在于追求极限的热力学能效,而在于其对高湿废弃物的卓越包容性,以及在制浆造纸工业减污降碳协同增效中的巨大潜力。

表6 典型制浆造纸厂应用 SCWG-SCL系统的产氢与碳捕集能力估算

Table 6 Estimation of hydrogen production and carbon capture capacity of SCWG-SCL system in a typical pulp and paper mill

指数	参数/测算值	备注
制浆造纸厂生产规模	1000 t/day	纸浆产量
黑液产量	7000 t/day(湿基);1400 t/day(干基)	原生黑液含水率为 80 wt%
污泥产量	300 t/day(干基)	按每吨纸浆产 300 kg干污泥计
系统运行工况	400 °C, 300 Bar	PMS含水率为 60 wt%,掺混比约为 17.6 %
H <sub>2</sub> 产量	61.3297 t/day	纯度为 99.9%
CO <sub>2</sub> 捕集量	903.286 t/day	经化学链原位分离后的纯气流

为进一步评估 SCWG-SCL耦合系统在实际工业场景中的应用潜力,本研究结合典型制浆造纸厂

的产能规模进行案例测算。假设某中大型制浆造纸厂日产纸浆 1000 吨左右,产出的黑液含水率为

80 wt%,造纸污泥产出后预处理含水率至60 wt%,系统气化温度为400 °C,压力为300 Bar。经模型计算出系统日处理规模、氢气产量及二氧化碳捕集量如表6所示。测算结果表明,若该造纸厂部署本系

统处理其每日产生的黑液与污泥,在回收处理废弃物的同时,每日可获得超61吨的高纯度绿氢,并捕集超900吨的二氧化碳,可为制浆造纸企业创造可观的碳减排与经济效益。

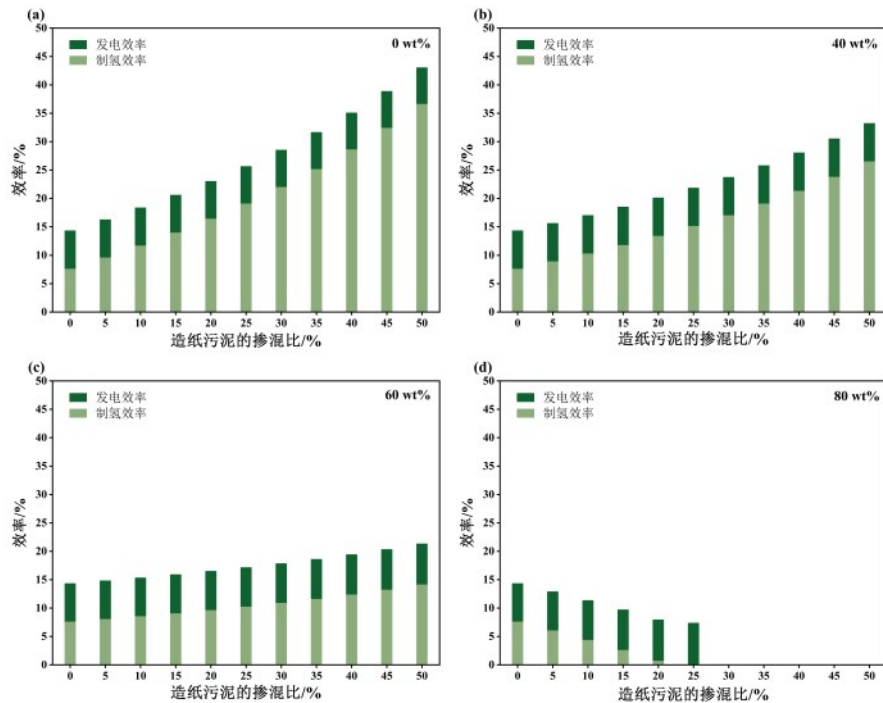


图16 600 °C下不同含水率PMS的掺混比对系统氢效率和发电效率的影响

Fig.16 Effect of PMS addition ratio with different moisture contents on hydrogen and power efficiency at 600 °C

尽管系统在400 °C气化温度下表现出优异的热力学性能,但在实际工程中,低温下通常面临反应动力学限制。虽然提升气化温度至600 °C可加快反应速率而逼近模拟的平衡态,但也不可避免地增加了维持系统自热运行地能量需求。图16展示了600 °C下BL与PMS共气化系统的制氢效率与发电效率,其变化趋势虽与400 °C工况下保持一致,但整体表现出显著的热力学劣势。特别是掺混未经脱水的PMS(80 wt%)的比例超过25%时,效率数据中断,表明维持600 °C气化温度下系统自热运行的热负荷超出系统自身合成气燃烧所能提供的热能上限,必须引入额外的辅助能量,增加了运行成本。

因此,工业化应用在消除低温动力学限制时面临两条路径的权衡:一是提升气化温度至600 °C以上以加快反应速率改善反应动力学;二是维持400 °C的气化温度,通过引入高效催化剂和延长停留时间(增大反应器体积)来克服动力学限制。未来研究将重点开展技术经济分析,量化比较600 °C下补充电能的运行成本与400 °C下添加催化剂及增

大反应器体积的资本投入,从而确定最具经济竞争力的工业化方案。

### 3 结论与展望

#### 3.1 结论

本研究提出并利用Aspen plus构建了BL与PMS超临界水共气化联合合成气化学链系统,在实现系统近自热运行的前提下,探究其制氢潜力。模拟评估了关键运行参数及原料特性对系统性能的影响。

在300 Bar的气化压力下,分析气化温度(400 ~ 600 °C)和黑液含水率(60 ~ 80%)的影响。结果表明,低温低含水率更利于系统运行,在400 °C和60 wt%含水率的最佳工况下,制氢效率和总能效分别达到69.45%和73.96%;相比之下,当温度升至600 °C且含水率增至80 wt%时,制氢效率仅为7.67%。尽管高温和高含水率有利于促进重整反应从而提升合成气产量,但同时也导致气化过程热负

荷显著增加,需分流更多合成气燃烧以维持系统自热。■分析也进一步表明,气化炉和燃烧室是系统中■损失最大的单元,随着温度和含水率的升高,水分加热与相变过程以及高温传热中的不可逆损失显著加剧,导致系统整体性能下降。

在此基础上,进一步探究了在80 wt%含水率黑液中掺混造纸污泥(PMS)的共气化潜力,发现PMS的含水率是决定性因素。掺混经过脱水处理的PMS有助于提升能效,而直接掺混未脱水(80 wt%)的PMS则因水分加热能耗过高导致性能随掺混比增加而下降,系统总能效从不掺混时的44.17%降至50%掺混比下的34.58%。然而,考虑到实际造纸厂中PMS产量远低于黑液,其掺混比例通常限制在25%以内。在此实际工况下,即便直接处理未脱水污泥,系统总能效仍保持在40.28%以上。证明了BL与PMS在SCWG-SCL集成系统中实现协同气化制氢的可行性,在合理运行参数和实际可行的掺混范围内,系统能维持近自热运行的同时,实现高含水率造纸废弃物的有效资源化利用。

### 3.2 未来展望

尽管本研究从热力学角度证实了SCWG-SCL系统处理造纸废弃物的可行性与潜力,但要实现该技术的工业化应用,未来仍需在以下几个方面开展深入研究:

(1) 克服实际反应动力学和传质限制。本模拟基于热力学平衡假设,论证了中低温(400 °C)下具有优异的能效潜力,但在实际工程应用中该温度下会面临显著的动力学限制,碳转化率和合成气产率难以达到理论平衡值。鉴于黑液与造纸污泥组分的复杂性,未来需通过实验进一步探究其实际反应动力学和传质限制,以完善模型;工艺开发方面,可引入碱金属或过渡金属非均相催化剂(如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、KOH等)降低活化能,并优化反应器设计和操作条件,采用蒸腾壁反应器(Transpiring Wall Reactor, TWR)与具有二次涡流效应的螺旋管式结构的反应器,利用流场强化效应打破物料的层流边界层,提升大分子有机物在超临界水相中的传质速率,同时通过合理设计反应器结构和尺寸适当延长原料在反应器中的停留时间,从而克服反应动力学限制,逼近模型预测的理想性能

(2) 进一步优化原料预处理与热网络集成。针对高含水率引起的主要■损失,可通过耦合低能耗预处理技术或改进内部换热流程,降低水分加热

能耗。

(3) 关键工程挑战与技术经济分析(TEA)的综合评估。为推进该系统的工业化应用,需解决若干工程与经济的问题。在设备投资方面,超临界水反应器需在高温高压且富含碱金属与无机盐的苛刻工况下运行,易引发材料腐蚀与无机盐沉积(结垢/结渣),这不仅对反应器及管件的机械强度与耐腐蚀性提出极高要求,导致较高的初始资本投资(CAPEX),也会增加长周期运行中的设备检修与维护成本。在运行成本(OPEX)方面,由于实际应用中该制氢系统可原位集成于制浆造纸厂内,黑液与污泥产生后可经管道直供处理车间,免去了原料购买与储运费用,同时,作为需迫切处理的污染废弃物,项目运营往往能获得一定的环保处置补偿(即原料具备“负成本”属性),这为系统带来了一定的经济优势。然而,化学链系统中的载氧体在频繁的氧化—还原反应与流化床循环中易发生颗粒烧结、机械磨损和活性衰减,其循环寿命直接决定了材料的补充与更换频率,成为制约OPEX的关键因素。因此,未来需在攻克反应器耐蚀防垢技术、开发高稳定性复合载氧体的同时,开展详尽的技术经济分析与全生命周期评价(LCA),综合量化上述工程挑战对系统全生命周期投资回报率和环境综合效益的实际影响。

### 参考文献

- [1] 葛志通,肖睿,骆治成.面向低碳转型的生物质基SAF工艺研究进展:资源-环境-经济评估[J].洁净煤技术,2025,31(9):131-148.  
Ge Z T, Xiao R, Luo Z C. Research progress on biomass-based SAF processes for low-carbon transition: Resource-environmental-economic assessment[J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(9): 131-148.
- [2] 尹凡,曾德望,邱宇,等.生物质热化学制氢技术研究进展[J].能源环境保护,2023,37(1):29-41.  
Yin F, Zeng D W, Qiu Y, et al. Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 29-41.
- [3] Samimi F, Marzoughi T, Rahimpour M R. Energy and exergy analysis and optimization of biomass gasification process for hydrogen production (based on air, steam and air/steam gasifying agents)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(58): 33185-33197.
- [4] Ribeiro Domingos M E G, Flórez-Orrego D, dos Santos M T, et al. Process modeling and integration of hydrogen and synthetic natural gas production in a kraft pulp mill via black liquor gasification[J]. Renewable Energy, 2023, 219: 119396.
- [5] Akbari M, Oyedun A O, Kumar A. Ammonia production from

- black liquor gasification and co-gasification with pulp and waste sludges: a techno-economic assessment[J]. *Energy*, 2018, **151**: 133-143.
- [6] Chen F J, Ding L, Zhu Y F, et al. Comprehensive kinetic modeling and product distribution for pyrolysis of pulp and paper mill sludge[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, **924**: 171665.
- [7] Cao C Q, Guo L J, Jin H, et al. System analysis of pulping process coupled with supercritical water gasification of black liquor for combined hydrogen, heat and power production[J]. *Energy*, 2017, **132**: 238-247.
- [8] Urych B, Smoliński A. Sewage sludge and phytomass co-pyrolysis and the gasification of its chars: a kinetics and reaction mechanism study[J]. *Fuel*, 2021, **285**: 119186.
- [9] 任少辉, 林立, 马建永, 等. 污泥气化资源化高值利用研究进展[J]. *能源与环境*, 2024(5): 11-15.
- Ren S H, Lin L, Ma J Y, et al. Research progress on high-value utilization of sludge gasification resources[J]. *Energy and Environment*, 2024(5): 11-15.
- [10] Qiu Y, Chen J W, Wu Y H, et al. Thermodynamic analysis and optimization of supercritical water gasification and oxidation systems for papermaking black liquor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **109**: 486-496.
- [11] Faubert P, Barnabé S, Bouchard S, et al. Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, **108**: 107-133.
- [12] Naqvi M, Yan J, Dahlquist E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: a critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(21): 8001-8015.
- [13] Gea G, Murillo M B, Arauzo J. Thermal degradation of alkaline black liquor from straw. thermogravimetric study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, **41**(19): 4714-4721.
- [14] 崔达, 邢耀栋, 刘斌, 等. 玉米秸秆超临界水气化制氢反应特性及动力学分析[J]. *化工学报*, 2026: 1-27.
- Cui D, Xing Y D, Liu B, et al. Reaction characteristics and kinetic analysis of hydrogen production from corn straw via supercritical water gasification[J]. *CIESC Journal*, 2026: 1 - 27.
- [15] Aziz M, Oda T, Kashiwagi T. Energy-efficient low rank coal drying based on enhanced vapor recompression technology[J]. *Drying Technology*, 2014, **32**(13): 1621-1631.
- [16] 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.
- [17] 魏利平, 吕友军, 魏进家, 等. 超临界水绕单颗粒流动及传热特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, **34**(2): 274-277.
- Wei L P, Lü Y J, Wei J J, et al. Supercritical water flow over a spherical particle[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, **34**(2): 274-277.
- [18] Basu P, Mettanan V. Biomass gasification in supercritical water: a review[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2009, **7**(1).
- [19] 彭湃, 杨毅, 周琦, 等. 基于分子动力学的含聚油泥超临界水气化机理研究[J]. *应用化工*, 2025, **54**(10): 2560-2565, 2571.
- Peng P, Yang Y, Zhou Q, et al. Supercritical water gasification mechanism of polymer-containing oil sludge based on molecular dynamics[J]. *Applied Chemical Industry*, 2025, **54**(10): 2560-2565, 2571.
- [20] Guo Y, Wang S Z, Xu D H, et al. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**(1): 334-343.
- [21] 戚新刚, 路利波, 陈渝楠, 等. 造纸黑液超临界水气化制氢与高附加值化学品回收研究进展[J]. *化工学报*, 2022, **73**(8): 3338-3354.
- Qi X G, Lu L B, Chen Y N, et al. Review of black liquor supercritical water gasification for hydrogen production with high value-added chemicals recovery[J]. *CIESC Journal*, 2022, **73**(8): 3338-3354.
- [22] Luo M, Yi Y, Wang S Z, et al. Review of hydrogen production using chemical-looping technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **81**: 3186-3214.
- [23] 吴天灏, 王晶, 方诗雯, 等. 生物质化学链气化重整制氢模拟[J]. *新能源进展*, 2025, **13**(4): 363-372.
- Wu T H, Wang J, Fang S W, et al. Simulation of the biomass chemical looping gasification reforming to hydrogen[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2025, **13**(4): 363-372.
- [24] 吴天灏, 叶霆威, 林延, 等. 生物质化学链气化原位补氢制H<sub>2</sub>/CO可控合成气[J]. *化工学报*, 2025, **76**(7): 3498-3508.
- Wu T H, Ye T W, Lin Y, et al. In-situ hydrogen supplementation of biomass chemical looping gasification to produce syngas with controllable H<sub>2</sub>/CO[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(7): 3498-3508.
- [25] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; application of chemical-looping combustion[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56** (10): 3101-3113.
- [26] 冯宜鹏, 魏国强, 黄振, 等. 基于 Aspen Plus 的生物质化学链气化耦合 CO<sub>2</sub> 裂解模拟研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 2022, **38** (6): 1456-1466.
- Feng Y P, Wei G Q, Huang Z, et al. Study on the simulation of biomass chemical looping gasification coupled with CO<sub>2</sub> pyrolysis based on aspen plus[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2022, **38**(6): 1456-1466.
- [27] Hsieh T L, Xu D K, Zhang Y T, et al. 250 kWth high pressure pilot demonstration of the syngas chemical looping system for high purity H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture[J]. *Applied Energy*, 2018, **230**: 1660-1672.
- [28] Deshpande N, Majumder A, Qin L, et al. High-pressure redox behavior of iron-oxide-based oxygen carriers for syngas generation from methane[J]. *Energy & Fuels*, 2015, **29**(3): 1469-1478.
- [29] Nurdiawati A, Zaini I N, Irahma A R, et al. Novel configuration of supercritical water gasification and chemical looping for highly-efficient hydrogen production from microalgae[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **112**: 369-381.
- [30] Zaini I N, Nurdiawati A, Aziz M. Cogeneration of power and H<sub>2</sub> by steam gasification and syngas chemical looping of macroalgae [J]. *Applied Energy*, 2017, **207**: 134-145.
- [31] Darmawan A, Ajiwibowo M W, Biddinika M K, et al. Black liquor-based hydrogen and power co-production: Combination of supercritical water gasification and syngas chemical looping[J]. *Applied Energy*, 2019, **252**: 113446.
- [32] Cai W H, Zhang H, Lai J Y, et al. A novel PEMFC-GT-ST power generation system employing supercritical water gasification of coal for enhanced hydrogen production[J]. *International Journal of*

- Hydrogen Energy, 2024, **90**: 1495–1507.
- [33] Gasafi E, Reinecke M Y, Kruse A, et al. Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production[J]. Biomass and Bioenergy, 2008, **32**(12): 1085–1096.
- [34] 石德智, 张金露, 胡春艳, 等. 超临界水氧化技术处理污泥的研究与应用进展[J]. 化工学报, 2017, **68**(1): 37–49.
- Shi D Z, Zhang J L, Hu C Y, et al. Research and application progress of supercritical water oxidation technology on waste sludge treatment[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(1): 37–49.
- [35] Galera S, Gutiérrez Ortiz F J. Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol[J]. Fuel, 2015, **144**: 307–316.
- [36] Shen L D, Liu S L, Fu S Q, et al. CO<sub>2</sub>-enhanced supercritical water gasification coupled with chemical looping combustion for plastic waste conversion: Thermodynamic and life cycle insights [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2026, **205**: 108240.
- [37] Banerjee S, Sastri B, Asafu-Adjaye O, et al. A new approach to dewatering black liquor[J]. Fuel, 2025, **392**: 15.
- [38] S K K, Goel G, Scott J, et al. Challenges and opportunities in tackling paper mill sludge waste[J]. Next Sustainability, 2025, **6**: 100174.
- [39] Roshia P, Ibrahim H. Technical feasibility of biomass and paper-mill sludge co-gasification for renewable fuel production using Aspen Plus[J]. Energy, 2022, **258**: 124883.
- [40] Cao C Q, Guo L J, Chen Y N, 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.
- [41] Fang S W, Yu Z S, Lin Y, et al. A study on experimental characteristic of co-pyrolysis of municipal solid waste and paper mill sludge with additives[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, **111**: 292–300.
- [42] Withag J A M, Smeets J R, Bramer E A, et al. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water – A thermodynamic analysis[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, **61**: 157–166.
- [43] Louw J, Schwarz C E, Knoetze J H, et al. Thermodynamic modelling of supercritical water gasification: Investigating the effect of biomass composition to aid in the selection of appropriate feedstock material[J]. Bioresource Technology, 2014, **174**: 11–23.
- [44] Sricharoenchaikul V. Assessment of black liquor gasification in supercritical water[J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(2): 638–643.
- [45] Nurdawati A, Zaini I N, Amin M, et al. Microalgae-based coproduction of ammonia and power employing chemical looping process[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, **146**: 311–323.
- [46] Hantoko D, Adnan M A, Dwijayanto A, et al. Chemical looping gasification of palm oil mill effluent for hydrogen production – An Aspen plus modeling[J]. Biomass and Bioenergy, 2025, **203**: 108258.
- [47] Aziz M. Integrated hydrogen production and power generation from microalgae[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**(1): 104–112.
- [48] Fiori L, Valbusa M, Castello D. Supercritical water gasification of biomass for H<sub>2</sub> production: Process design[J]. Bioresource Technology, 2012, **121**: 139–147.
- [49] Condori O, García-Labiano F, de Diego L F, et al. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **405**: 126679.
- [50] Rihko-Struckmann L K, Datta P, Wenzel M, et al. Hydrogen and carbon monoxide production by chemical looping over iron-aluminium oxides[J]. Energy Technology, 2016, **4**(2): 304–313.
- [51] Sridhar D, Tong A, Kim H, et al. Syngas chemical looping process: design and construction of a 25 kWth subpilot unit[J]. Energy & Fuels, 2012, **26**(4): 2292–2302.
- [52] Sahir A H, Dansie J K, Cadore A L, et al. A comparative process study of chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for solid fuels[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, **22**: 237–243.
- [53] 代明洋. MW级生物质化学链气化装置制备富氢合成气过程模拟[D]. 银川: 宁夏大学, 2024.
- Dai M Y. Simulation of the process for preparing hydrogen-rich syngas through MW-scale biomass chemical looping gasification [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2024.
- [54] Ozcan H, Dincer I. Thermodynamic analysis of a combined chemical looping-based trigeneration system[J]. Energy Conversion and Management, 2014, **85**: 477–487.
- [55] Cao C Q, He Y Y, Chen J, et al. Evaluation of effect of evaporation on supercritical water gasification of black liquor by energy and exergy analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, **43**(30): 13788–13797.
- [56] Gutiérrez Ortiz F J, Ollero P, Serrera A, et al. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, **37**(1): 209–226.
- [57] Cao C Q, Zhang Y, Li L H, et al. Supercritical water gasification of black liquor with wheat straw as the supplementary energy resource[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, **44** (30): 15737–15745.
- [58] Rezende R F, de Souza G B M, Mourão L C, et al. Experimental, simulation and process design of hydrogen production from biomass-based products co-gasification in supercritical water[J]. Fuel, 2026, **404**: 136316.
- [59] Nanda S, Reddy S N, Vo D 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.
- [60] Hosseini S E, Wahid M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, **57**: 850–866.
- [61] El-Emam R S, Özcan H. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **220**: 593–609.
- [62] Darmawan A, Ajiwibowo M W, Yoshikawa K, et al. Energy-efficient recovery of black liquor through gasification and syngas chemical looping[J]. Applied Energy, 2018, **219**: 290–298.

